

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

3640 U.S. PTO
08/110033
07/20/98

Applicant(s): NISHI, Toshiro; MURAKAMI, Nobuaki; YAMAMOTO, Hi
Application No.: Group:
Filed: July 20, 1998 Examiner:
For: SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL BATTERY

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

July 20, 1998
0965-0232P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	9-214358	08/08/97

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: Charles J. Birch #2271

TERRELL C. BIRCH

Reg. No. 19,382

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/dlg

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 7 年 8 月 8 日

願 番 号
Application Number:

平成 9 年特許願第 2 1 4 3 5 8 号

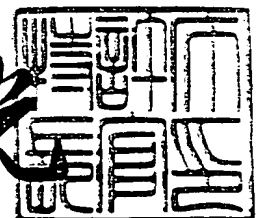
願 人
Applicant (s):

三菱重工業株式会社

1 9 9 7 年 1 2 月 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平 0 9 - 3 0 9 9 9 4 7

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

B.S.K.B.
(1703) 205-8000
NISHIO
965-
108-350
09/11/98
07/20/98
10540 U.S. Pat. & Tm. Off.
09/11/98

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1997年 8月 8日

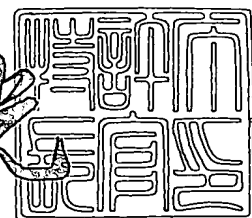
出願番号
Application Number: 平成 9年特許願第214358号

出願人
Applicant(s): 三菱重工業株式会社

1997年12月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平09-3099947

【書類名】 特許願

【整理番号】 97P00357

【提出日】 平成 9年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内

【氏名】 西 敏郎

【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内

【氏名】 村上 信明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社 基盤技術研究所内

【氏名】 山本 博一

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078499

【弁理士】

【氏名又は名称】 光石 俊郎

【電話番号】 03-3583-7058

【選任した代理人】

【識別番号】 100074480

【弁理士】

【氏名又は名称】 光石 忠敬

【電話番号】 03-3583-7058

【選任した代理人】

【識別番号】 100102945

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 康幸

【電話番号】 03-3583-7058

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020318

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9114969

【包括委任状番号】 9501925

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質燃料電池のセルを接続するインタコネクタが、一般式： $MTiO_3$ （ただし、Mはアルカリ土類金属元素である。）をマトリックスとする材料からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載において、

上記アルカリ土類金属元素がMg, Ca, Sr, Baであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 請求項1又は2記載において、

上記インタコネクタの通電方向が縦方向集電であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は燃料（還元剤）と空気（酸化剤）の反応により得られる化学エネルギーを熱としてではなく直接電気エネルギーに変換するものである。燃料電池は直接発電である事及びカルノーサイクルの制約を受けない事等から高い効率を示す発電システムとなり得る。燃料電池にも種々の形式のものがあるが、使用する固体電解質に応じてリン酸型、熔融炭酸塩型及び固体電解質型に大別でき、それぞれの使用温度はおよそ200℃、600℃及び1000℃である。特に固体電解質型燃料電池は高い廃熱を利用できる事から、約60%という高い熱効率を示す。

【0003】

固体電解質型燃料電池の単電池の構成材料は固体電解質、燃料極、及び空気極であり、一般的材料としてそれぞれ安定化ジルコニア（以下YSZと略す）、NiO/YSZ系材料及びランタンマンガン系材料が用いられる。

【0004】

しかしながら、単セルの開回路電圧は約1Vであり、実際の使用に際してはインタコネクタによりセルの直列接続を図る必要がある。また、各構成材料を強度的に支持するために、円筒型電池の場合には一般にカルシア安定化ジルコニア（以下CSZと略す）を支持管として、平板型電池の場合にはインタコネクタ自身を支持板として用いる必要がある。

【0005】

インタコネクタには緻密でガスを通さない事、約1000℃という高温において酸化及び還元の両雰囲気中で化学的に安定である事、電池作製時及び運転中に他の構成材と反応して絶縁層を作らない事、導電性が高く且つ電子伝導のみでイオン伝導が混入しない事及び熱膨張がYSZ等の他構成材とほぼ同等である事等の厳しい要求が課せられている。

【0006】

上記の厳しい要求を満たす材料として LaCrO_3 系材料（以下「ランタンクロマイト」と略す。）が一般的に用いられているが、要求物性を完全に満足させている訳ではなく、特に焼成性及び還元時の膨張に起因する割れ等に改良余地が十分にある。ここで、還元時の割れとはインタコネクタの片面が酸化雰囲気、他の片面が還元雰囲気に接しているため、還元側では酸素が若干引き抜かれ膨張が生じ、同一材で“そり”の力が働き、破壊が起こるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

固体電解質型燃料電池において、インタコネクタに課せられる要求には非常に厳しいものがある。特に、ランタンクロマイトは難焼成性であり、通常還元あるいは真空雰囲気中で、1600℃以上の高温の焼成温度でないと焼成しない。

そのため、いわゆる一体焼成法にてランタンクロマイト系インタコネクタを作製しようとするると焼成温度が高くなり、電極の多孔性が失われて出力特性が低下するという問題、及び他の構成材料との界面で絶縁層を形成して性能が低下するという問題等が生じるため、一体焼成にて電池を作製したという事例はない。

【0008】

焼成法以外の手法にてランタンクロマイトを成膜する手法としてはIsenberg等の発明報告（USP4,490,444）に記載されているEVD（Electrochemical Vapor Deposition）法及び一般的な溶射法があるが、いずれも製造コスト的に問題があり大量生産に適していない。

【0009】

更に、ランタンクロマイトは還元状態で膨張しやすいという特性を持つため、酸化・還元両雰囲気曝され、自身の膨張差より破損するという事態が生じる。

【0010】

また、インタコネクタは全材料と接するため、各構成材料間の熱膨張率差に伴う応力及び上述の還元膨張に伴う応力が発生するため、高い強度を有しないと破壊するという問題も生じる。

【0011】

本発明は、固体電解質型燃料電池に用いるインタコネクタの使用に際する種々の問題の存在に鑑み、 $MTiO_3$ をマトリックスとする材料をセルの直列接続を行うためのインタコネクタとして用いる事により、製造が容易で且つ耐久性及び信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を供給するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の〔請求項1〕の固体電解質型燃料電池は、固体電解質燃料電池のセルを接続するインタコネクタが、一般式： $MTiO_3$ （ただし、Mはアルカリ土類金属元素である。）をマトリックスとする材料からなることを特徴とするものである。

また、〔請求項2〕の発明は、請求項1記載において、上記アルカリ土類金属元素がMg, Ca, Sr, Baであることを特徴とするものである。

また、〔請求項3〕の発明は、請求項1又は2記載において、上記インタコネクタの通電方向が縦方向集電であることを特徴とするものである。

【0013】

即ち、易焼成性で且つ酸化及び還元の両条件下で膨張差が少ない $MTiO_3$ をマトリックスとする材料をセルのインタコネクタとして用いることにより、製造

が容易で且つ耐久性及び信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得る様にしたものである。

【0014】

本発明の固体電解質型燃料電池に用いるインタコネクタでは、焼成温度を低くできるため、他の構成材料に対するダメージを小さくする事ができる。また、そのため他の構成材料と一体焼成ができ、製造コストを低減する事が可能である。更に、本発明のインタコネクタは酸化及び還元両雰囲気間での膨張差が小さいために、インタコネクタ部での破損が心配がないため、耐久性及び信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得る事ができる。

本発明はインタコネクタの材料として $MTiO_3$ をマトリックスとする材料を用いているので、従来の $1600^{\circ}C$ という高温でなく、後述する実施例に示すように、 $1300\sim 1400^{\circ}C$ という低い温度で焼成することが可能となる。

また、本発明のインタコネクタは低温で焼結できるため、ディッピング法、塗布法、スリップキャスト法、印刷法等のセラミックススラリーを用いる一般的な製法にて固体電解質型燃料電池を製作できる。さらに、粉体原料を用いる溶射法或いは酸化物以外の原料を蒸着法でも燃料電池を製作することができる。

すなわち、本発明のインタコネクタは、固体電解質型燃料電池を作製する上での特殊な問題は何ら生ずるものではない。

【0015】

【実施例】

次に本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

(実施例1)

従来のランタクロマイトと異なるインタコネクタを発明するに際し、材料の予備選定を実施した。ランタクロマイト以外で、熱膨張特性、導電特性及び還元膨張特性を満足させるインタコネクタの選定基準は以下の通りである。

- ①酸化物である事（白金族以外の金属あるいは非酸化物系セラミックスも $1000^{\circ}C$ の大気中では酸化される）
- ②複合酸化物である事（単一元素酸化物では物性制御が難しい）。
- ③導電性付与のため、遷移金属（d軌道電子を持つ元素）が必要。

ランタノイド及びアクチノイド系元素はそれぞれエネルギーギャップが大きい、放射性等の理由で採用は困難である。また、第二及び第三遷移金属も資源量及び焼成性から採用は困難である。

④複合酸化物の還元雰囲気に対する安定性は、安定度の低い酸化物に依存。

上記①～④から、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni及びCuの第一遷移金属を含む複合酸化物が候補材料となる。そこで、先ず第一遷移金属の酸化物の還元に対する安定性を求めた。

【0016】

図1は、1000℃における酸化物の解離分圧を熱力学的に求めたものである。通常、固体電解質燃料電池の1000℃における燃料極側の酸素分圧は 10^{-15} から 10^{-21} 気圧程度であり、図1からCr及びTiの酸化物が安定である事が判る。

また、遷移金属を含む複合酸化物の選定にあたり、2成分系の複合酸化物が最も一般的であり、Cr及びTiの酸化物より還元に対して安定な元素との組み合わせとなると、Ln（ランタノイド） CrO_3 及びM（アルカリ土類金属） TiO_3 が有望となる。

ここで、Ln（ランタノイド） CrO_3 の中には従来の $LaCrO_3$ （ランタンクロマイト）が含まれているが、Crを含む複合酸化物はCr単体の酸化物と同様に難焼成性である事は同業者には明らかである。

【0017】

図2にランタンクロマイト及び $MTiO_3$ 系インタコネクタを大気中1400℃で焼成した時の相対密度を示す。ここで相対密度とは、アルキメデス法で求めた実試料の密度と結晶構造から求められる理論密度の比である。また、ランタンクロマイト及び $MTiO_3$ はそれぞれ $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 及び $MTiO_3$ （M: Mg, Ca, Sr, Ba）であり、調製法は粉末原料を乳鉢にて混合し、1200℃で5時間仮焼したものを、一軸加圧成形後にCIP（Cold Isostatic Pressing）成形し、焼成したものである。

図2よりランタンクロマイトは焼成性が悪く緻密体にならないが、 $MTiO_3$ 系は焼成性が非常に良く、特にコスト低減が可能な一体焼成に適していることが

判る。

なお、一般に94～95%以上の相対密度で気密膜になるといわれているので、 MTiO_3 系のものはこれを満足する。

【0018】

次に得られた焼成体を1000℃の $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 条件下（室温加湿水素：約97%水素）で12時間還元し、還元前に対する還元後試料の還元膨張率を求めて、図3に示した。ここで、還元膨張率は以下の式で求めたものである。

【0019】

【数1】

$$\text{還元膨張率} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100 = dL / L_0 \times 100 \dots (1)$$

ここで、 L_0 ：焼成後室温に戻したときの長さ（単位：mm）、 L_1 ：還元後の室温長さ（単位：mm）、 $dL = (L_1 - L_0)$ （単位：mm）である。

【0020】

図3より、ランタンクロマイトは0.17%程度の膨張を示すが、一方の MTiO_3 系は0.06%以下の膨張であり、酸化・還元の両雰囲気での膨張差が小さく自身に働く応力が小さいため、割れの可能性が低く信頼性のある電池材料となることが判る。

なお、一般に還元膨張率の許容値は0.1%以下といわれているので、 MTiO_3 系のものはこれを満足する。

【0021】

（実施例2）

次に MgTiO_3 系インタコネクタを用いて、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例1にて MgTiO_3 系インタコネクタがランタンクロマイトより優れた特性を示す事が明らかとなったが、工業的に固体電解質燃料電池用としてインタコネクタを用いる場合には、実施例1の乳鉢混合法と異なり、下記の如くボールミル混合法により量産化したインタコネクタ原料を用いる必要がある。この実施例2では原料の調製方法、得られたインタコネクタの物性について更に詳細に説明する。

【0022】

先ず、 MgTiO_3 系及び LaCrO_3 系原料の調製を実施した。このうち、 MgTiO_3 系の組成は $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ 及び $y=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$)、ランタンクロマイトの組成は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ とした。Sr 原料として炭酸ストロンチウムを用いた以外は、すべて酸化物原料を使用した。ジルコニアポール及びエタノールを入れたポットに所定量の原料を秤量後投入し、スラリの重量濃度を 50% として 24 時間の混合・粉碎を行った。その後、ロータリーエバポレータにてスラリの濃縮・乾燥を行い、150℃の乾燥機で一昼夜乾燥させた。得られた乾燥粉をアルミナ坩堝中にて 1200℃、5 時間焼成を行う事により仮焼粉を調製した。上記仮焼粉を再度エタノール溶媒を用いてスラリーの重量濃度を 50% として、48 時間の粉碎を実施した後、ロータリーエバポレータにてスラリの濃縮・乾燥を行い、150℃の乾燥機で一昼夜乾燥させた。その後、内径 20φ (mm) の金型に入れ、200 kg/cm² の圧力で一軸加圧後、ラバー中で CIP 成型 (2 t/cm²) を行った。

得られた成型体を、敷粉 (同一仮焼粉) 上において、1300℃、1350℃、1400℃ 及び 1500℃ の各温度で 2 時間で焼成した。

得られた焼成体について、X線回折法による結晶相の同定、アルキメデス法を用いた密度測定及び酸化あるいは還元雰囲気での熱膨張係数の測定を実施した。更に、還元膨張を測定するために、大気焼成直後の室温長さに対する 1000℃、12 時間の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 処理での還元後試料の室温長さの比をとり還元膨張率とした。

【0023】

図 4 に $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ 及び $y=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$) で示される各種組成の MgTiO_3 系試料の X線回折から同定された結晶相を示す。その結果、試料はそれぞれ MgTiO_3 及び LaCrO_3 の単相として同定され、第二相の存在がない事を確認した。

【0024】

また、図5に MgTiO_3 及びランタンクロマイトの焼成温度に対する相対密度の変化を示す。

【0025】

その結果、工業的製法で作製した試料でも実施例1と同様に MgTiO_3 は目標値94%以上の高い相対密度を得ることができた。一方、ランタンクロマイト試料は MgTiO_3 と比較して、全温度範囲で低い相対密度であった。

【0026】

図6は MgTiO_3 及びランタンクロマイトの熱膨張挙動を示すもので、以下の式で伸び率を表現した。

【0027】

【数2】

$$\text{伸び率} = (L_2 - L_0) / L_0 \times 100 = dL / L_0 \times 100 \quad \dots (2)$$

ここで、 L_0 : 焼成後室温に戻したときの長さ (単位: mm)、 L_2 : 測定温度での長さ (単位: mm)、 $dL = (L_2 - L_0)$ (単位: mm) である。

【0028】

その結果、 MgTiO_3 系試料はランタンクロマイトに比較して、電解質 (YSZ) に近い熱膨張挙動を示す事が判った。

【0029】

図7に MgTiO_3 系及びランタンクロマイトの焼成体の還元膨張率を示す。その結果、工業的製法で作製した MgTiO_3 系試料の還元膨張率はランタンクロマイトに比較して1/10以下である事が判った。

【0030】

また、 MgTiO_3 単体では物性の制御ができないため、LaによるMg元素の部分置換及びNbによるTi元素の部分置換を行い、各種物性を測定した。ここで、 MgTiO_3 がn型半導体である事を事前に測定で確認しているため、大きな原子価の元素で小さな原子価の元素の部分置換を行うという原子価制御法により各種元素の添加を実施する事ができる。即ち、2価のMgの部分に3価で安定なIIIB族元素のAl, Ga, In, Tl、IIIA族であるSc及びY、ランタノイド及びアクチノイド及び遷移金属ではあるが3価の安定なCr等で部分置換

する事が可能である。現実的には IIIB 族元素の In は高価、Tl は毒性が強い、アクチノイドは放射性で高価等の理由により使用できない。

従って、Sc, Y, Al, Ga ランタノイド (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) および Cr が使用可能である。

また、4 価の Ti の部分を 5 価で安定な Nb 及び Ta 等で部分置換する事が可能である。更に、原子価制御法はプラス 1 価だけ大きな原子価の元素による置換ではなく、プラス 2 価あるいはプラス 3 価の大きな元素での置換も可能である事はいうまでもない。

【0031】

図 8 及び図 9 にそれぞれ大気中及び還元中の 1000℃ における熱膨張係数を示す。また、図 10 及び図 11 に La 置換量を 20 mol% に固定した時のそれぞれ大気中及び還元中の熱膨張係数を示す。ここで、熱膨張係数は以下の定義による。

【0032】

【数 3】

$$\text{熱膨張係数} = (L_2 - L_0) / L_0 / (T_1 - T_0) = dL / L_0 / dT \quad \dots (3)$$

ここで、 L_0 : 焼成後室温に戻したときの長さ (単位: mm)、 L_2 : 測定温度での長さ (単位: mm)、 $dL = (L_2 - L_0)$ (単位: mm)、 T_0 : 室温/℃、 T_1 : 測定温度/℃、 $dT : (T_1 - T_0) / ^\circ\text{C}$ である。

【0033】

図 8, 図 9, 図 10 及び図 11 より La 及び Nb の置換量はそれぞれ 20% 及び 10% 以下であれば、電解質に近い熱膨張係数 ($10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) である事が判った。

ここでは La 及び Nb による置換量はいずれも 20 mol% 以下としている。その理由として、通常部分置換は 40 mol% 程度まで可能であるが、原子価制御法による導電特性向上は通常数 mol% 以上の置換で飽和するため、多量の置換は実施しなかった。また 40 mol% 以上の置換では、第二相出現による導電率低下の現象発現

の可能性が大である。

【0034】

次に、図12に還元膨張率を示すが、すべての組成で非常に小さい変化量である事が判る。更に、図13に1000℃の大気中及び還元中の導電率を示すが、La及びNbの置換量がゼロの試料に対して、元素の置換を実施する事により一桁以上の導電性向上がみられている。

【0035】

以上詳述した様に、単体及び各種元素で置換した $MgTiO_3$ 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0036】

(実施例3)

次に $CaTiO_3$ 系インタコネクタを用いて、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。実施例2にて $MgTiO_3$ 系インタコネクタがランタンクロマイトより優れた特性を示す事が明らかとなったが、この実施例3ではMgの部分を変えた $CaTiO_3$ 系インタコネクタの物性について更に詳細に説明する。

【0037】

先ず $CaTiO_3$ 系インタコネクタの調製を実施したが、調製法は実施例2と同じ手法である。また、Caサイト(Aサイト)をLa, Cr, Y, Sm及びAl、あるいはTiサイト(Bサイト)をNb, Taで部分置換した組成としたが、 $CaTiO_3$ 系もn型半導体であることから原子価制御法によりその他の元素を添加できる事は実施例2で示した様に明らかである。

【0038】

図14及び図15にそれぞれLa及びNb添加量を変化させた時の $CaTiO_3$ 系焼成体の相対密度を示す。図14及び図15から、1400℃焼成でもすべての組成で95%以上の相対密度であり、比較に焼成したランタンクロマイトは1400℃で81%1500℃で87%であり、 $CaTiO_3$ 系が焼成しやすい事が判る。また、Nb添加の場合、粒成長を促進する効果があるため、添加量が増えるに従い相対密度が高くなる傾向がみられた。

【0039】

図16に CaTiO_3 系の焼成体の熱膨張挙動を示すが、YSZの熱膨張よりやや大きめの挙動をとる事が判る。また、図17及び図18に大気中及び還元中の熱膨張係数を示す。

図17及び図18よりその値は組成によらず、 $11.5-12.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 程度であり、YSZの $10.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ に比較してやや大きい値をとる事が判る。

【0040】

図19及び図20にそれぞれLa及びNb添加量を変化させた時の CaTiO_3 系の還元膨張率を示す。これより、 CaTiO_3 系の還元膨張率はランタンクロマイトに比較して非常に小さく、且つ組成にあまり影響されない事がわかる。

【0041】

図21に CaTiO_3 系の酸素イオン伝導の混入割合である酸素イオンの輸率の値を示す。

輸率の測定は得られたペレットを無機系接着材を用いてアルミナ磁製管に接着し、ペレットの両側にそれぞれ室温加湿の水素及び空気を流して 1000°C に於ける酸素濃淡電池を形成し、その時の起電力から求める方法を取った。輸率の値はインタコネクタの場合は小さい程良く、図21から CaTiO_3 系はランタンクロマイトに比較して酸素イオンの輸率が小さい事が判る。また、図22に CaTiO_3 系の輸率と組成の関係を示す。これらより、 CaTiO_3 系の輸率は組成に依存せず、十分に小さい事が判る。

【0042】

図23に各種元素で置換した CaTiO_3 系の大気及び還元中の導電率を示す。図23から、Y, La及びSmでCaを部分置換した系の導電性が良好である事が判った。

【0043】

図24に、 CaTiO_3 系のCa及びTiのサイトをそれぞれLa及びNbで置換した時の導電率に対する置換量の影響を示す。これから、元素置換を行うことによって導電率が大きく向上する事がわかる。また、図24にはCa及びTi

のサイトをそれぞれLa及びNbで置換した系しか示していないが、図23で示した系についてはCaサイト単独置換、Tiサイトの単独置換及び両サイトの同時置換を実施した。その結果、図24と同様に置換により導電率は向上する事、また一般的にいわれている様に両サイト置換の場合には単独置換で導電性が高くなる方の元素置換が支配的である事がわかった。

【0044】

以上詳述した様に、単体及び各種元素で置換した CaTiO_3 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0045】

(実施例4)

実施例3の図16、図17及び図18で、 CaTiO_3 系インタコネクタの熱膨張係数がYSZのそれより若干大きい事を示した。本実施例では CaTiO_3 系に低熱膨張材を添加し、熱膨張係数を制御した材料について具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

【0046】

先ず CaTiO_3 系は $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ とし、調製法は実施例2と同じ手法である。得られた仮焼粉に所定量の低熱膨張材を添加し、エタノールスラリーにて12時間混合後、乾燥粉を調製した後、焼成体の作製を実施した。

【0047】

図25に低熱膨張材である Nb_2O_5 及び MgAl_2O_4 を $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ に混合した時の添加量に対する熱膨張係数の変化を示す。図25から、低熱膨張材の添加により熱膨張係数の制御が可能で、YSZの熱膨張係数に一致させる事ができた。また、この低熱膨張材添加による熱膨張係数の制御は同業他者には明らかであり、 Nb_2O_5 及び MgAl_2O_4 以外の物質として、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 HfO_2 、 Pr_2O_{11} 、 Ta_2O_5 、 ZrSiO_4 、希土類元素及びアルカリ土類元素の酸化物添加も十分に可能である。前述の酸化物の添加量を20Vol%に固定して熱膨張係数の測定を実施したところ、 SiO_2 添加を除くすべての系で熱膨張係数は添加前に比べて小さくなることを確認した。

【0048】

図26に低熱膨張材の添加量を変化させた時の CaTiO_3 系焼成体の1400℃における相対密度を示す。1400℃焼成でもすべての組成で94%以上の相対密度であり、比較として焼成したランタンクロマイトは81%であることから、低熱膨張材を添加した CaTiO_3 系でも十分に焼成しやすい事が判る。

【0049】

図27には低熱膨張材を添加した CaTiO_3 系の還元膨張率を示すが、ランタンクロマイトに比較して非常に小さい事がわかる。

【0050】

図28に低熱膨張材を添加した CaTiO_3 系の大気及び還元中の導電率を示すが、低熱膨張材を添加しても導電率の急激な減少はみられなかった。更に、図29に実用的な観点から、低熱膨張材を添加した CaTiO_3 系の曲げ強度を示す。図29から、添加なしの材料と比較し、 Nb_2O_5 添加では殆ど強度の変化はみられなかったが、 MgAl_2O_4 添加では粒成長防止の効果によりむしろ強度が増加する事が判った。

【0051】

以上詳述した様に、低熱膨張材を添加した CaTiO_3 系は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0052】

(実施例5)

次に SrTiO_3 系インタコネクタを用いて、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。実施例2及び実施例3にてそれぞれ MgTiO_3 系及び CaTiO_3 系インタコネクタがランタンクロマイトより優れた特性を示す事が明らかとなったが、この実施例5では SrTiO_3 系インタコネクタの物性について更に詳細に説明する。

【0053】

先ず SrTiO_3 系インタコネクタの調製を実施したが、調製法は実施例2と同じ手法である。また、Srサイト(Aサイト)をAl, Cr及びLa等の希土類元素、Tiサイト(Bサイト)をTa, Nb等の元素で部分置換した組成とし

たが、 SrTiO_3 系も導電特性の測定の結果、 n 型半導体であることからその他の元素を添加できる事は実施例3で詳述した様に明らかである。

【0054】

図30にLa添加量を変化させた時の SrTiO_3 系焼成体の相対密度を示す。1400℃焼成でもすべての組成で94%以上の相対密度であり、比較として焼成したランタンクロマイトは81%である事から、 SrTiO_3 系が焼成しやすい事が判る。また、その他の組成でも置換量が20mol%以下ではすべての組成で95%以上の相対密度を示した。

【0055】

図31に SrTiO_3 系の焼成体の大気中の熱膨張挙動を示す。

また、図32及び図33に SrTiO_3 系のそれぞれ大気及び還元中での熱膨張係数の組成依存性を示す。

図31、図32及び図33から SrTiO_3 系の熱膨張係数の組成依存性は小さいことが判る。

また、図31、図32及び図33より SrTiO_3 系の熱膨張係数はYSZの値($10.0 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$)より若干大きいが、実施例3及び実施例4に記載の CaTiO_3 系及び次の実施例6に記載の BaTiO_3 系よりもYSZに近い値を示す。また、実施例4で詳述した様に、低熱膨張材の添加により熱膨張係数を制御できる事は容易に類推できる。

【0056】

図34には還元膨張率を示すが、 SrTiO_3 系のそれはランタンクロマイトに比較して非常に小さい事がわかる。また、図35には $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ の大気中及び還元中での導電率(r)の温度依存性を示す。

図35の温度依存性及び雰囲気依存性から、それぞれ半導体的導電特性及び n 型半導体である事が判る。

【0057】

更に、図36に各種元素で置換した SrTiO_3 系の大気及び還元中の導電率を示す。図36から、すべての組成で高い導電性を示すが、特にLaでSrを部分置換した系の導電性が良好である事が判った。

【0058】

以上詳述した様に、単体及び各種元素で置換した SrTiO_3 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0059】

(実施例6)

次に BaTiO_3 系インタコネクタを用いて、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。実施例2、実施例3及び実施例5にてそれぞれ MgTiO_3 系、 CaTiO_3 系及び SrTiO_3 系インタコネクタがランタンクロマイトより優れた特性を示す事が明らかとなったが、この実施例6では BaTiO_3 系インタコネクタの物性について更に詳細に説明する。

【0060】

先ず BaTiO_3 系インタコネクタの調製を実施したが、調製法は実施例2と同じ手法である。また、Baサイト(Aサイト)をLa, Cr及びLa等の希土類元素、あるいはTiサイト(Bサイト)をNb, Ta等で部分置換した組成としたが、 BaTiO_3 系もn型半導体であることからその他の元素を添加できる事はいうまでもない。

【0061】

図37に各種元素を部分置換した BaTiO_3 系焼成体の相対密度を示す。1400℃焼成でもすべての組成で96%以上の相対密度であり、比較に焼成したランタンクロマイトは81%であることから、 BaTiO_3 系が焼成しやすい事が判る。

図38にCr添加量を変化させた BaTiO_3 系焼成体の熱膨張挙動を示すが、その値はCr添加量増に伴い増加する事が判る。

また、図39及び図40に各種 BaTiO_3 系材料の大気中及び還元中の熱膨張係数の組成依存性を示す。

【0062】

図38、図39及び図40から、すべての組成において熱膨張係数の値はYSZより若干大きいが、実施例4で詳述した様に熱膨張係数は低熱膨張材の添加により制御可能である。

【0063】

図41には各種元素で置換した BaTiO_3 系の還元膨張率を示すが、それはランタンクロマイトに比較して非常に小さい事がわかる。

【0064】

また、図42に各種元素で置換した BaTiO_3 系の大気及び還元中の導電率を示す。図42から、Cr以外の元素で部分置換した BaTiO_3 系は導電性が向上し、特にLa置換系の導電性が良好である事が判った。

【0065】

以上詳述した様に、単体及び各種元素で置換した BaTiO_3 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0066】

(実施例7)

次に MTiO_3 系を実際のセルに適用した固体電解質型燃料電池のインタコネクタ部の抵抗、インタコネクタ部の構造及び一体焼成した実際の電池について、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例1から実施例6において、 MTiO_3 系がランタンクロマイトに比較して優れた特性を持つインタコネクタである事を説明した。しかしながら、導電特性に関しては単純に比較ができず、 MTiO_3 系はn型半導体特性を、ランタンクロマイトはp型半導体特性を示す。 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ を MTiO_3 系の例とすると、 MTiO_3 系の 1000°C における大気中及び還元中の導電率はそれぞれ 0.25 及び 1.0Scm^{-1} 程度である。それに対し、ランタンクロマイトの 1000°C における大気中及び還元中の導電率はそれぞれ 10 及び 2Scm^{-1} 程度である。この値から判断すると、ランタンクロマイトの導電特性が優れるが、実際の電池では何万時間という運転時間が要求される。

【0067】

そこで、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ のペレットをそれぞれ大気中及び還元中で長時間通電し、その時の導電率の時間変化を図43に示す。

図43より、大気中の導電率には変化がないが、還元中では50時間で導電率が約一桁増加する事が判った。これより長時間通電により MTiO_3 系及びラン

タンクロマイトの導電特性の差は是正される事が判る。

【0068】

しかしながら、 MTiO_3 系の導電特性がランタンクロマイトのそれを凌駕するのではない。そこで、電池の構造面から、更に導電特性の差を是正する検討を実施した。

【0069】

図44にインタコネクタの通電方向に関し、縦方向集電の模式図（図44（a））及び横方向集電の模式図（図44（b））を示す。

これらの図面において、基体11に沿って所定間隔で燃料極12が設けられており、該燃料極12の表面を一部を残して覆うように電解質13が設けられている。さらに、第1のセルの電解質13と第2のセルの燃料極12とをインタコネクタ14により接続しており、さらに第1のセルの電解質13の表面とインタコネクタ14の表面とを覆うように空気極15を設けている。

【0070】

図44（a）に示すように、縦方向の集電では燃料極12，12が近接して設けられており、第2のセルの燃料極12の上方にインタコネクタ14を介して空気極15を設けているので、膜厚を薄くする事により、インタコネクタ14の抵抗による過電圧を低減する事ができる。

MTiO_3 系及びランタンクロマイトが両者とも緻密で、膜厚が30ミクロンとすると、電流密度 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ における両者の抵抗による過電圧差は2mVと計算され、実際の使用では殆ど抵抗差はないと考えられる。

【0071】

上述の抵抗差は MTiO_3 系及びランタンクロマイトが緻密という前提であるが、これまでの実施例で述べた様にランタンクロマイトは緻密化せず、むしろランタンクロマイトを使用した電池の性能が劣る事が十分考えられる。そこで、 MTiO_3 系及びランタンクロマイトをインタコネクタとして用いた実際の電池を一体焼成法にて作製し、インタコネクタ膜としての緻密度を検討した。この時の焼成温度は1400℃である。

【0072】

図45に $M_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系及びランタンクロマイトをインタコネクタとする電池の室温におけるガスリークの結果を示す。図45の電池作製において、 $Mg_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系以外では、数%の確率ではあるが、インタコネクタの部分に微細なクラックが入る事が判明した。そこで、実施例4に示す低熱膨張材である Nb_2O_5 あるいは $MgAl_2O_4$ を添加し、熱膨張率を制御する事により100%の歩留まりで電池作製する事ができた。

図45にはランタンクロマイト及び $Mg_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系以外には Nb_2O_5 を20vol%添加した電池構成の結果を示す。ガスリークは、セルチューブの内側に水素及び外側に空気を流し、空気側への水素の漏れ込みをガスクロマトグラフィにて測定して求めた。

【0073】

図45から、 $M_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系インタコネクタを用いた電池のガスリークは1%以下であり、シール部のリーク等を考慮すると、非常に小さいガスリークであることがわかる。以後本手法にて作製した電池を性能試験に用いた。また、低熱膨張材を添加しない系及び Nb_2O_5 の替わりに $MgAl_2O_4$ を20Vol添加した系でもそのガスリークの値は最大1.2%であり、測定精度等から判断し、十分に小さい値と判断された。これに対し、ランタンクロマイトをインタコネクタとして用いた電池のガスリークはインタコネクタが焼成していないため、約40%と非常に大きく、1000℃の使用では爆発を生じるため、その後の電池性能試験を実施する事ができなかった。

【0074】

以上詳述した様に、 $MTiO_3$ 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして良好な材料である。

【0075】

(実施例8)

次に $MTiO_3$ 系インタコネクタを実際に適用した固体電解質燃料電池の出力特性、耐久性について、本発明を具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

【0076】

先ず実施例7に示した方法で、 $Mg_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系、 $Ca_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系、 $Sr_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ 系及び $Ba_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 系インタコネクタを用いた電池を作製した。

【0077】

評価装置の概略図を図46に示す。図46において、15素子の電池を1本のチューブ状に作製したセルの評価状況を説明する。

素子の詳細は図44に示す様に空気極15、電解質13及び燃料極11を1素子（1セル）とし、それらをインタコネクタ14で接続している。

第1素子の燃料極及び第15素子の空気極からリード線を取り出し、評価機器に接続し、発電特性の各評価を行った。

図46に示すように、セルチューブ21内に燃料22を流す為にセルの両端にガス導入キャップ23を取り付け、磁製管24内にセットする。またガス導入キャップ23は金属性であるため、十分に温度が下がったセル両端では集電用キャップとしても作用する。

この状態でガス導入兼集電キャップ23からリード線25を取り出した後、磁製管キャップ26を取付ける。ここで、磁製管キャップ26から3本のチューブが出ており、上から順に、チューブの外側を通る空気の出入口用チューブ27、チューブの内側を通る燃料の出入口用チューブ28及び発電特性を調べるリード線出入口用チューブ29が各々設けられている。

上記リード線25は各種発電特性の評価の測定機器30に接続されている。

この状態で、電気炉の熱電対31の温度を上げ（通常1000℃）、規定量の燃料及び空気を流し、発電特性を調べる。

発電特性は外部負荷（抵抗）の大きさを変化させ、その時の電流－電圧特性をデータ処理装置32にて取得する。同時にセルのインピーダンス測定も行った。また一定の電流になる様に外部負荷の値を自動で可変させ、その時の電圧の変化をモニタしたものが、長期耐久性試験となる。また、実際の運転条件を模擬し、長期耐久性試験の途中で1000℃から室温まで降温し、再度1000℃まで昇温して、その時の低電流下での電圧をモニタしたものが、ヒートサイクル試験である。これら一連の試験において、各種運転条件や他の材料の影響により発電特

性は変化するため、他条件を一定にした場合のインタコネクタの違いによる相対的な発電特性、長期耐久性及び耐ヒートサイクル性の違いを比較する事になる。

【0078】

図47に MgTiO_3 系、 CaTiO_3 系、 SrTiO_3 系及び BaTiO_3 系インタコネクタを用いた電池の出力特性を示す。この時の温度は 1000°C であり、いずれの材料を用いた材料でも高い出力が得られ、特に CaTiO_3 系及び SrTiO_3 系の電池が優れた出力特性を示した。尚、図47の電池はインタコネクタ以外の仕様を一定にして、15素子の電池を一本のチューブ上に作製している。そのため、図47においてインタコネクタの相対的な比較はある程度可能であるが、その他の材料の仕様変化により電池の出力特性が変化する事は同業他者には明らかである。

【0079】

また、図47には、実施例7で記述した様にセル作製の歩留まりの点から $\text{Mg}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 系以外には Nb_2O_5 を20vol%添加したインタコネクタを用いた電池構成の結果を示すが、比較の為に作製した無添加系の出力特性の結果でも実験誤差内（5%程度）の差しか見られなかった。しかしながら、本実施例8でもセル作製の歩留まり向上の観点から、低熱膨張材を添加した系での結果を用いる事とした。また、ランタンクロマイト系インタコネクタを用いた電池は、ランタンクロマイトが緻密化しないため、比較の対象とならなかった。

【0080】

次に、図48に $\text{Mg}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 系、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 系、 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 系及び $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 系をインタコネクタとして用いた電池の耐久性試験結果を示す。図48より、すべてのインタコネクタを用いた電池において1000時間程度の試験では全く劣化はみられず、非常に耐久性に優れている事が判る。また、図48において、時間に対する性能の向上がみられているが、これは実施例7の図43にある様に100時間程度でのインタコネクタの導電率向上に起因するものである。

【0081】

次に実際の電池でありうる発停劣化についても試験を行った。図49に、Ca

$0.9 \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系をインタコネクタとして用いた電池を 1000°C から室温まで降温するというヒートサイクル試験を4回実施した時のヒートサイクル前後での出力の変化を示した。図49から、 $\text{Ca}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系インタコネクタを用いた電池は、ヒートサイクル前後での一時的な出力の低下はみられるものの、長時間では出力は回復することから、耐ヒートサイクル性に優れている事が判る。

【0082】

図50に $\text{Mg}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系、 $\text{Sr}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系及び $\text{Ba}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系の700時間で1回のヒートサイクルによる出力特性の変化を示す。図50より、 MgTiO_3 系、 SrTiO_3 系及び BaTiO_3 系のヒートサイクルによる出力特性変化の傾向は $\text{Ca}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系とほぼ同じであり、 $\text{Ca}_{0.9} \text{ La}_{0.1} \text{ TiO}_3$ 系と同様に耐久性及び耐ヒートサイクル特性に優れた電池である事が判る。

【0083】

以上詳述した様に、 MTiO_3 系材料は固体電解質型燃料電池用のインタコネクタとして用いた場合に、出力特性、耐久性及び耐ヒートサイクル特性に優れた材料である。

【0084】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明の固体電解質燃料電池によれば、固体電解質燃料電池のセルを接続するインタコネクタの材料を、一般式： MTiO_3 （ただし、Mはアルカリ土類金属元素： Mg ， Ca ， Sr ， Ba である。）で表現されるマトリックスとしたので、従来に比べて低い温度（ $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ ）で焼成することが可能で製造コストを低減でき、得られた燃料電池も従来の装置に比較してほぼ同等以上の出力性能を示し、かつ従来の装置より耐久性及び耐ヒートサイクル特性に優れた特性を示す事ができる。

【0085】

また、インタコネクタの通電方向が縦方向集電とすることにより、導電特性の差を是正することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1におけるインタコネクタの予備選定を示す図表である。

【図2】

本発明の実施例1における MTiO_3 系インタコネクタの相対密度を示す図表である。

【図3】

本発明の実施例1における MTiO_3 系インタコネクタの還元膨張率を示す図表である。

【図4】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系インタコネクタの結晶相を示す図表である。

【図5】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系インタコネクタの相対密度を示す図表である。

【図6】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系インタコネクタの熱膨張挙動を示す図表である。

【図7】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系の還元膨張率を示す図表である。

【図8】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系インタコネクタの大気中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図9】

本発明の実施例2における MgTiO_3 系インタコネクタの還元中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図10】

本発明の実施例2における二成分置換 MgTiO_3 系インタコネクタの大気中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図 1 1】

本発明の実施例 2 における二成分置換 MgTiO_3 系インタコネクタの還元中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図 1 2】

本発明の実施例 2 における MgTiO_3 系インタコネクタの還元膨張を示す図表である。

【図 1 3】

本発明の実施例 2 における MgTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図 1 4】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの相対密度を示す図表である。

【図 1 5】

本発明の実施例 3 における二成分置換 CaTiO_3 系インタコネクタの相対密度の組成依存性を示す図表である。

【図 1 6】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの熱膨張特性を示す図表である。

【図 1 7】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの大気中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図 1 8】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの還元中の熱膨張係数の組成依存性を示す図表である。

【図 1 9】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの還元膨張率を示す図表である。

【図 2 0】

本発明の実施例 3 における二成分置換 CaTiO_3 系インタコネクタの還元膨

張率を示す図表である。

【図 2 1】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの輸率を示す図表である。

【図 2 2】

本発明の実施例 3 における二成分置換 CaTiO_3 系インタコネクタの輸率を示す図表である。

【図 2 3】

本発明の実施例 3 における CaTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図 2 4】

本発明の実施例 3 における二成分置換 CaTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図 2 5】

本発明の実施例 4 における熱膨張率制御型 CaTiO_3 系インタコネクタの熱膨張係数を示す図表である。

【図 2 6】

本発明の実施例 4 における熱膨張率制御型 CaTiO_3 系インタコネクタの相對密度を示す図表である。

【図 2 7】

本発明の実施例 4 における熱膨張率制御型 CaTiO_3 系インタコネクタの還元膨張率を示す図表である。

【図 2 8】

本発明の実施例 4 における熱膨張率制御型 CaTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図 2 9】

本発明の実施例 4 における熱膨張率制御型 CaTiO_3 系インタコネクタの曲げ強度を示す図表である。

【図 3 0】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの相対密度を示す図表である。

【図 3 1】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの熱膨張特性を示す図表である。

【図 3 2】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの大気中の熱膨張係数を示す図表である。

【図 3 3】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの還元中の熱膨張係数を示す図表である。

【図 3 4】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの還元膨張率を示す図表である。

【図 3 5】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの導電率の温度及び雰囲気の依存性を示す図表である。

【図 3 6】

本発明の実施例 5 における SrTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図 3 7】

本発明の実施例 6 における BaTiO_3 系インタコネクタの相対密度を示す図表である。

【図 3 8】

本発明の実施例 6 における BaTiO_3 系インタコネクタの熱膨張特性を示す図表である。

【図 3 9】

本発明の実施例 6 における BaTiO_3 系インタコネクタの大気中の熱膨張係数を示す図表である。

【図40】

本発明の実施例6における BaTiO_3 系インタコネクタの還元中の熱膨張係数を示す図表である。

【図41】

本発明の実施例6における BaTiO_3 系インタコネクタの還元膨張率を示す図表である。

【図42】

本発明の実施例6における BaTiO_3 系インタコネクタの導電率を示す図表である。

【図43】

本発明の実施例7における MTiO_3 系インタコネクタの導電率の経時変化を示す図表である。

【図44】

本発明の実施例7における MTiO_3 系インタコネクタを用いた電池の集電方法を示す図である。

【図45】

本発明の実施例7における MTiO_3 系インタコネクタを用いた電池のガスリークを示す図表である。

【図46】

本発明の実施例8における電池の評価装置の概略図を示す図である。

【図47】

本発明の実施例8における MTiO_3 系インタコネクタを用いた電池の出力特性を示す図表である。

【図48】

本発明の実施例8における MTiO_3 系インタコネクタを用いた電池の耐久性を示す図表である。

【図49】

本発明の実施例8における CaTiO_3 系インタコネクタを用いた電池のヒートサイクル特性を示す図表である。

【図50】

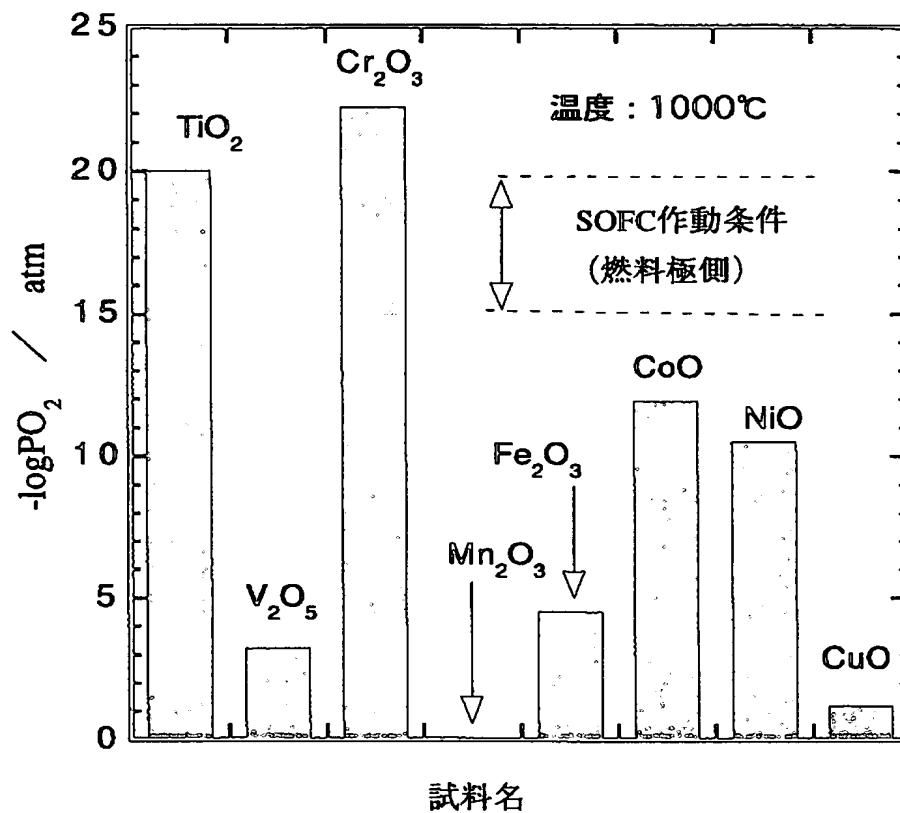
本発明の実施例8における MTiO_3 系インタコネクタを用いた電池のヒートサイクル特性を示す図表である。

【符号の簡単な説明】

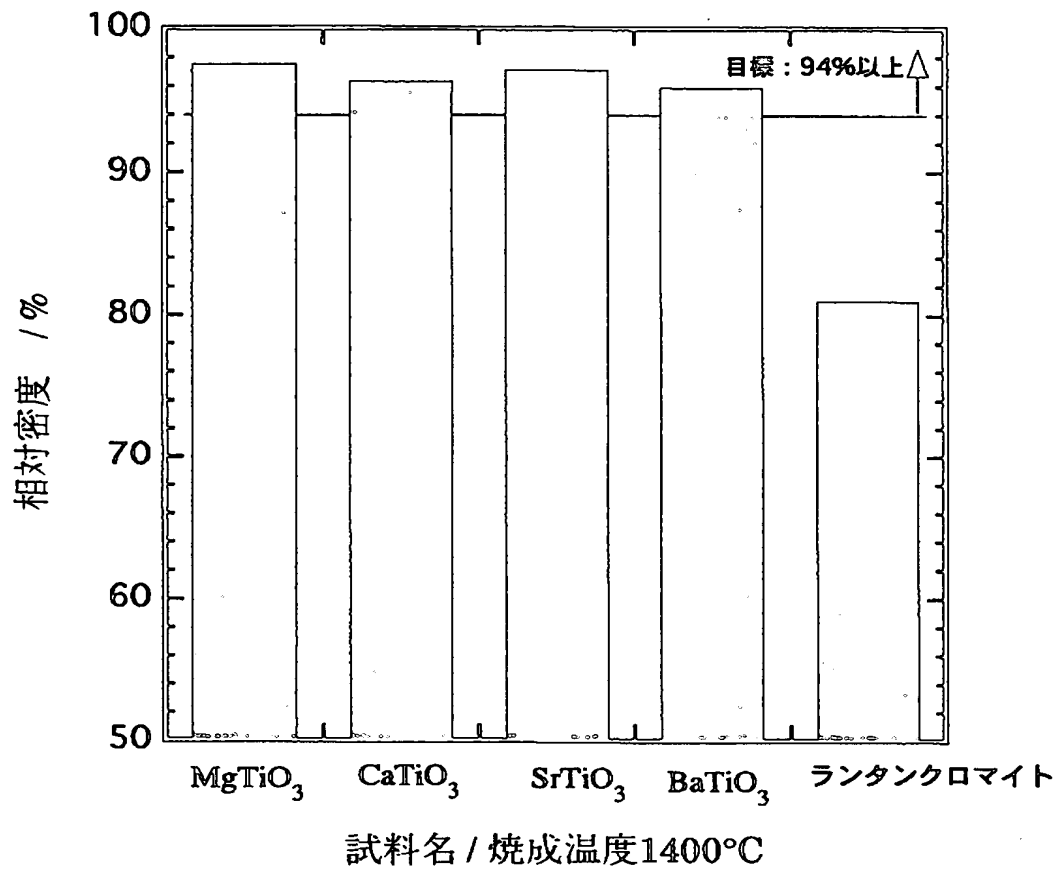
- 11 基体
- 12 燃料極
- 13 電解質
- 14 インタコネクタ
- 15 空気極
- 21 セルチューブ
- 22 燃料
- 23 ガス導入キャップ
- 24 磁製管
- 25 リード線
- 26 磁製管キャップ
- 27 空気の出入口用チューブ
- 28 燃料の出入口用チューブ
- 29 リード線出入口用チューブ
- 30 測定機器
- 31 熱電対
- 32 データ処理装置

【書類名】 図面

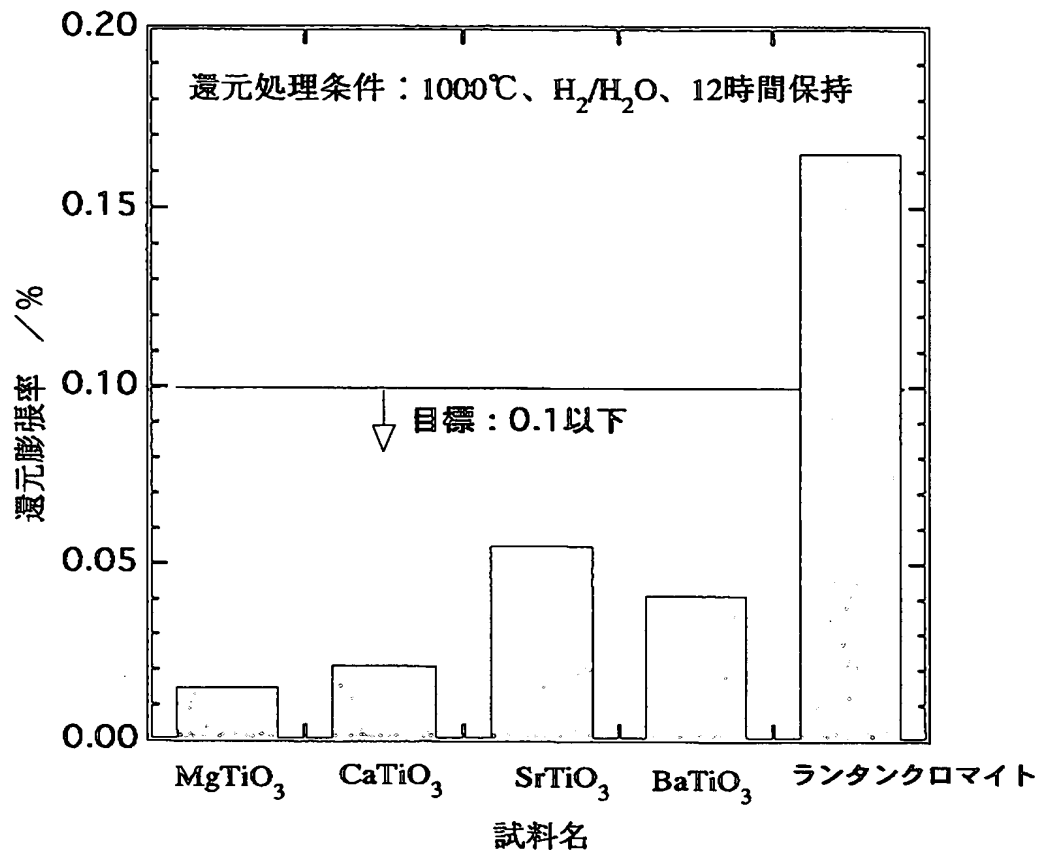
【図1】



【図2】



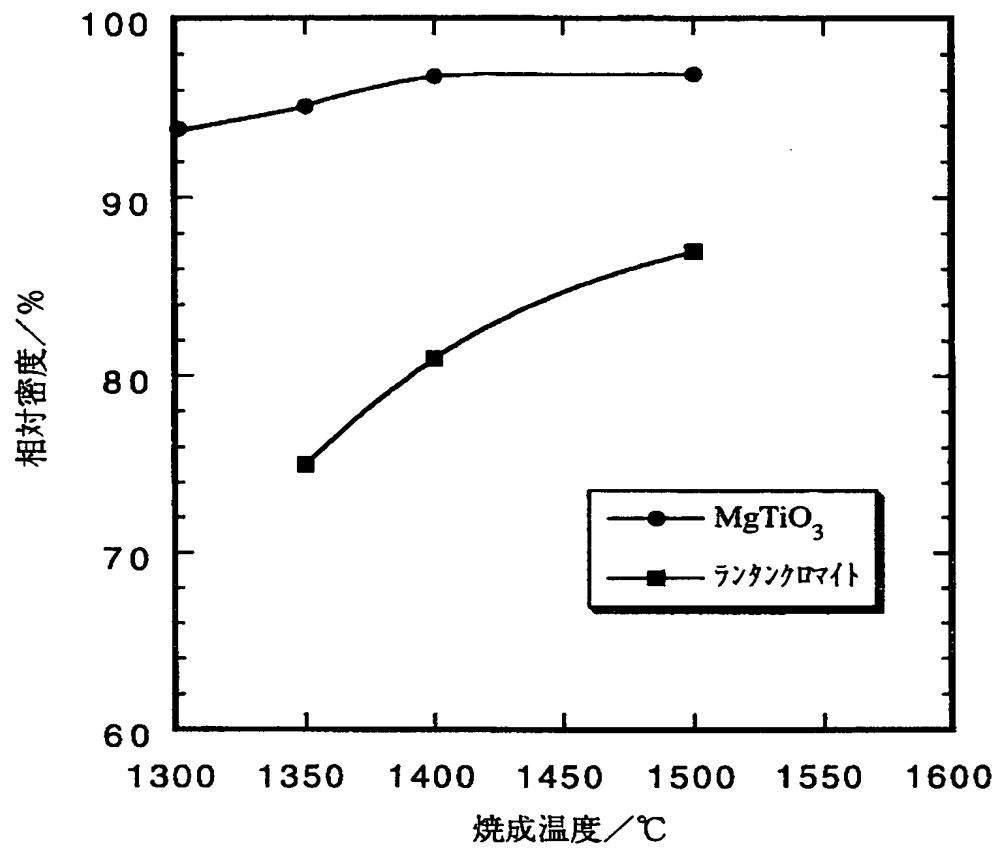
【図3】



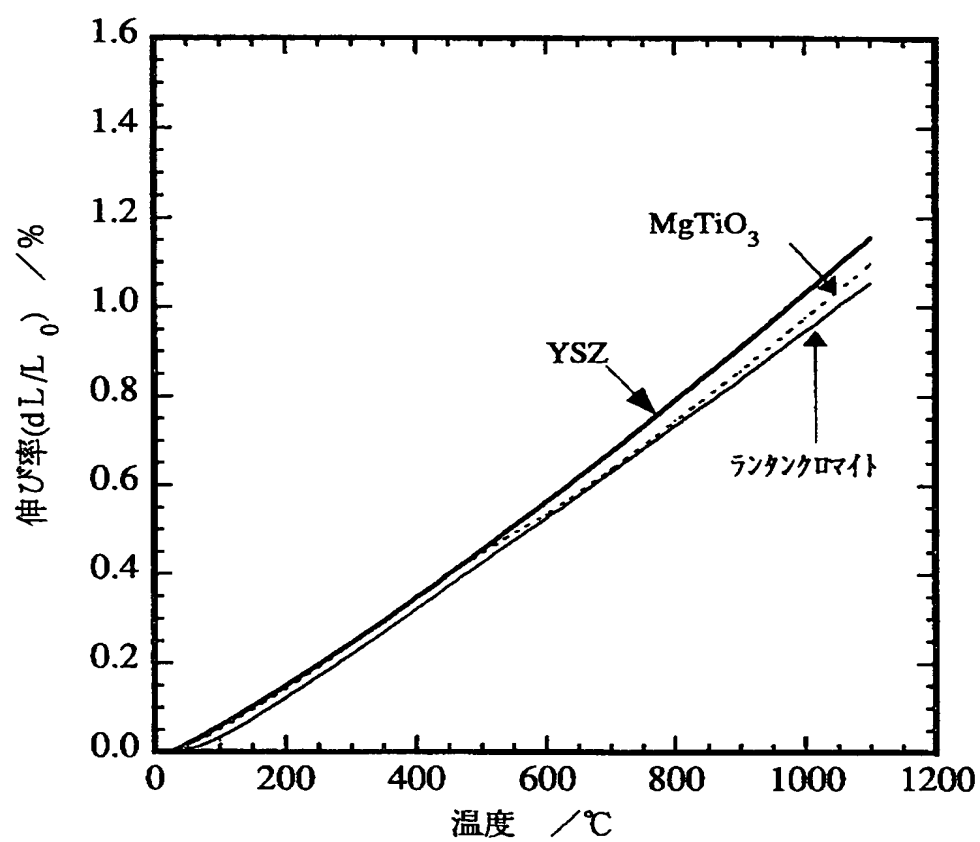
【図 4】

焼成温度	MgTiO ₃ 系	La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃ 系
1400℃	MgTiO ₃ 相	LaCrO ₃ 相
1450℃	MgTiO ₃ 相	LaCrO ₃ 相
1550℃	MgTiO ₃ 相	LaCrO ₃ 相

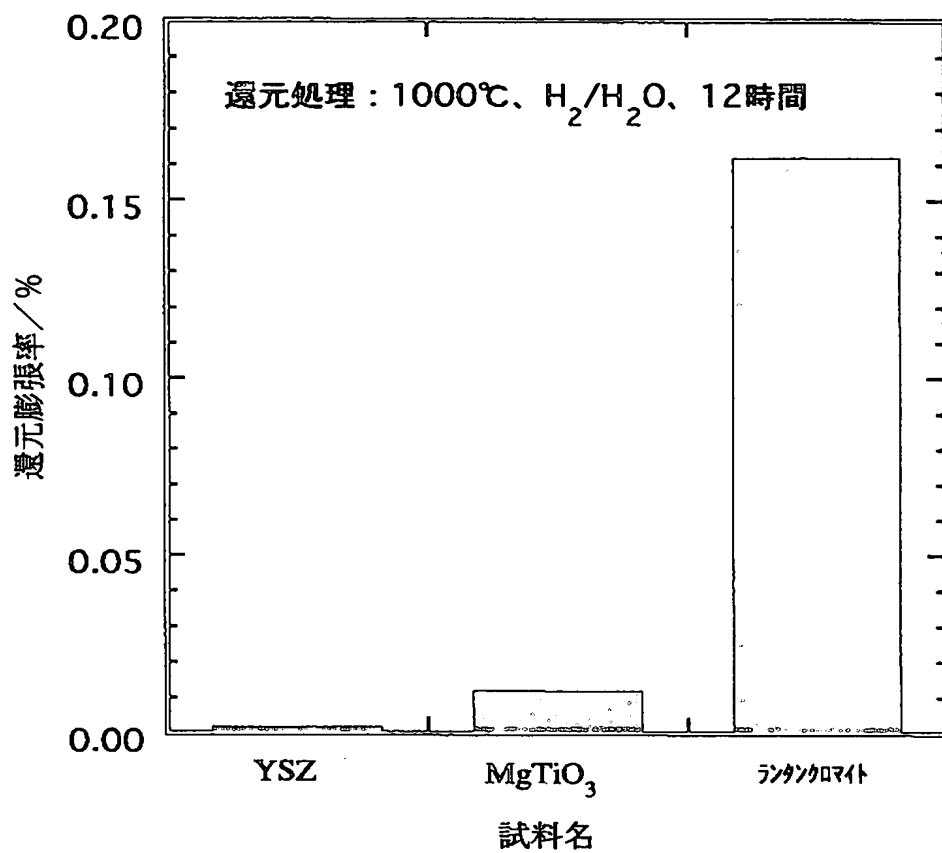
【図5】



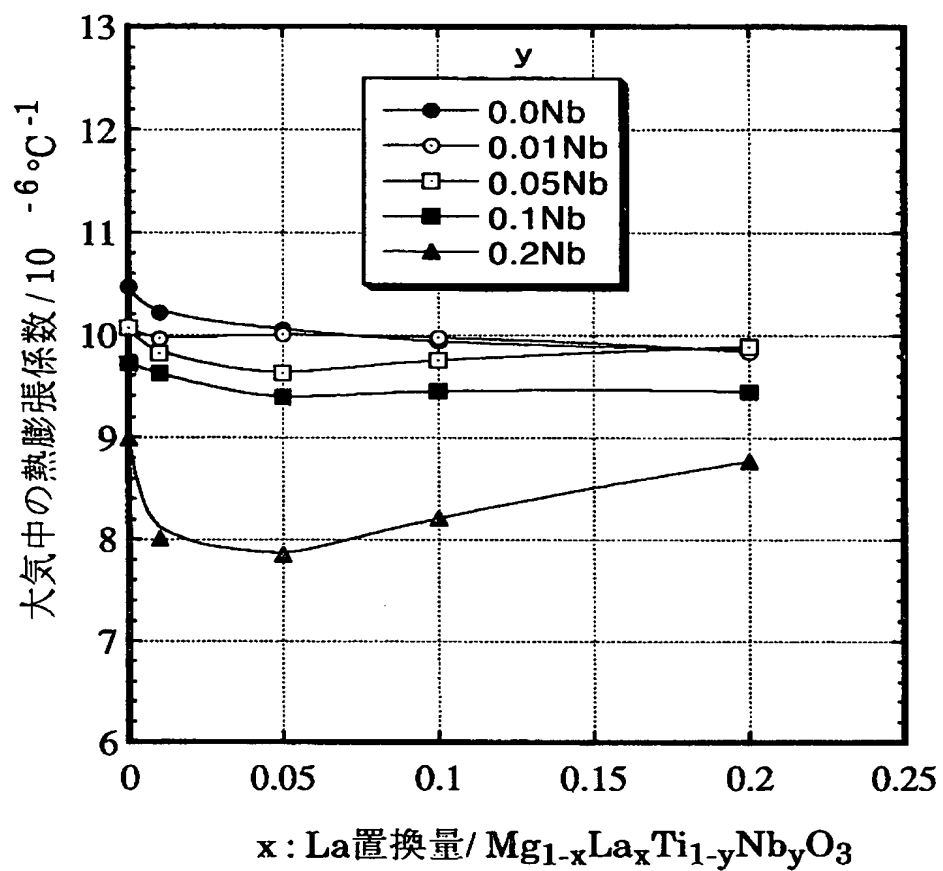
【図6】



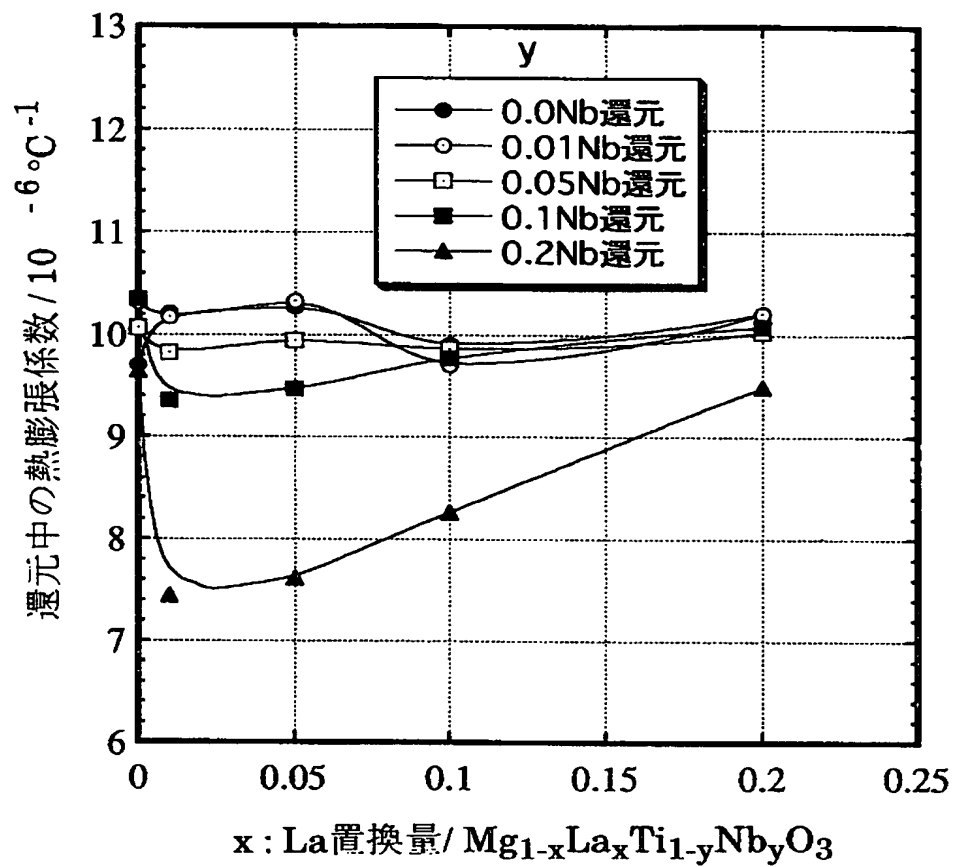
【図7】



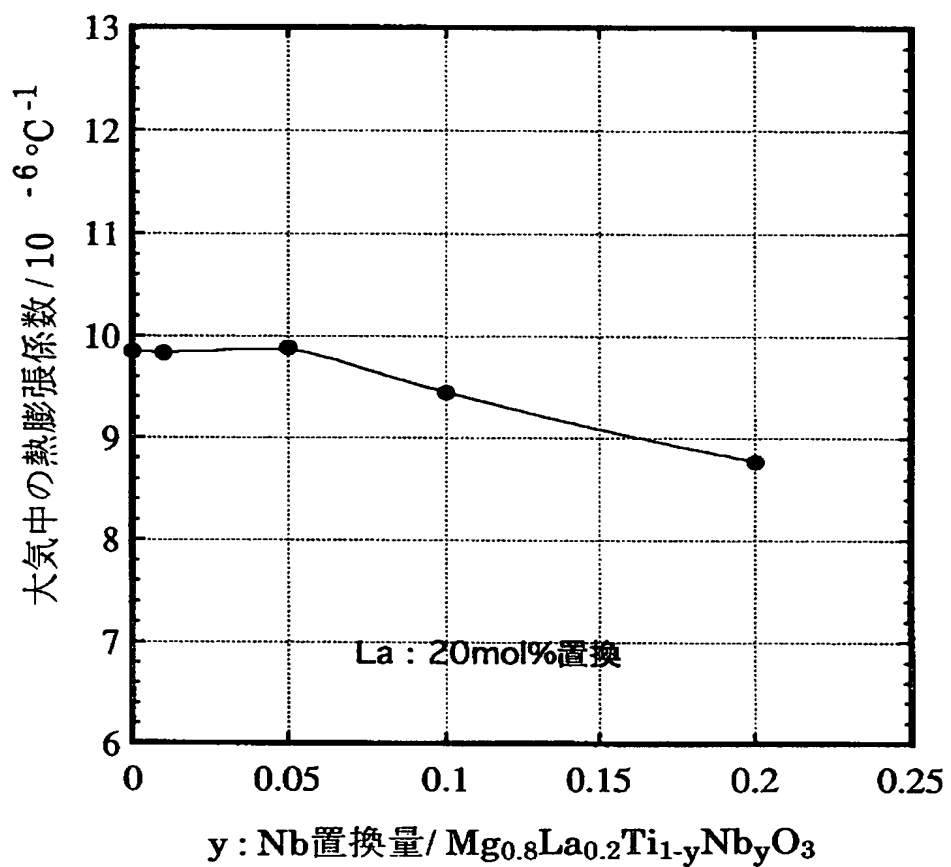
【図8】



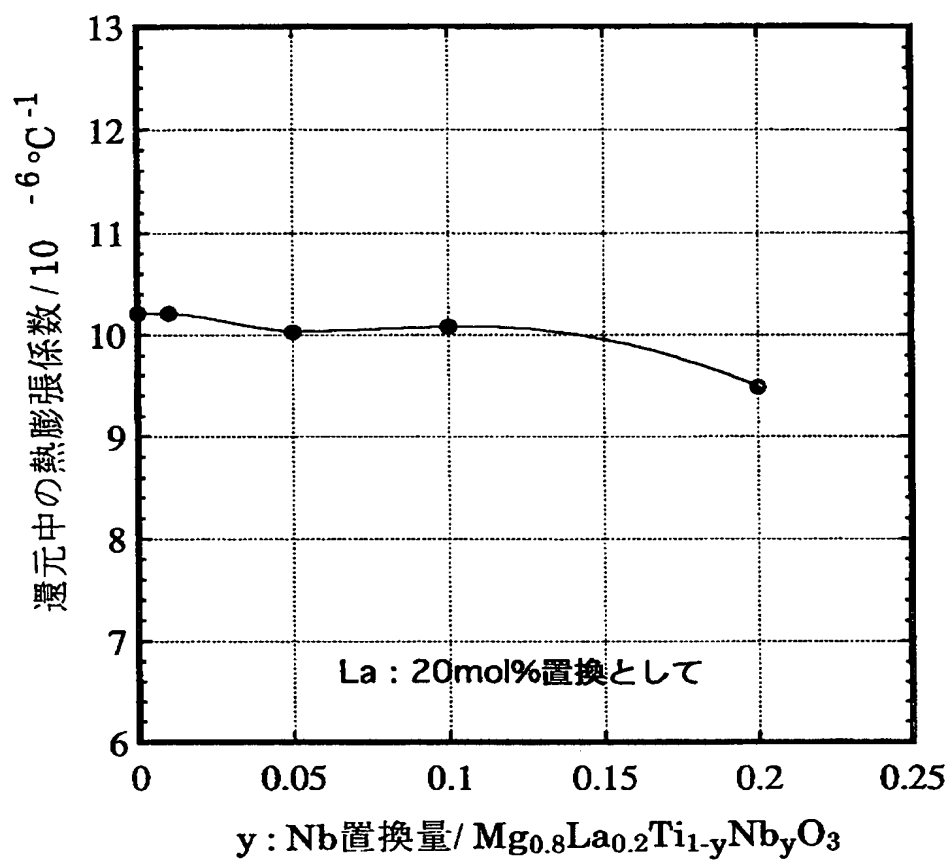
【図9】



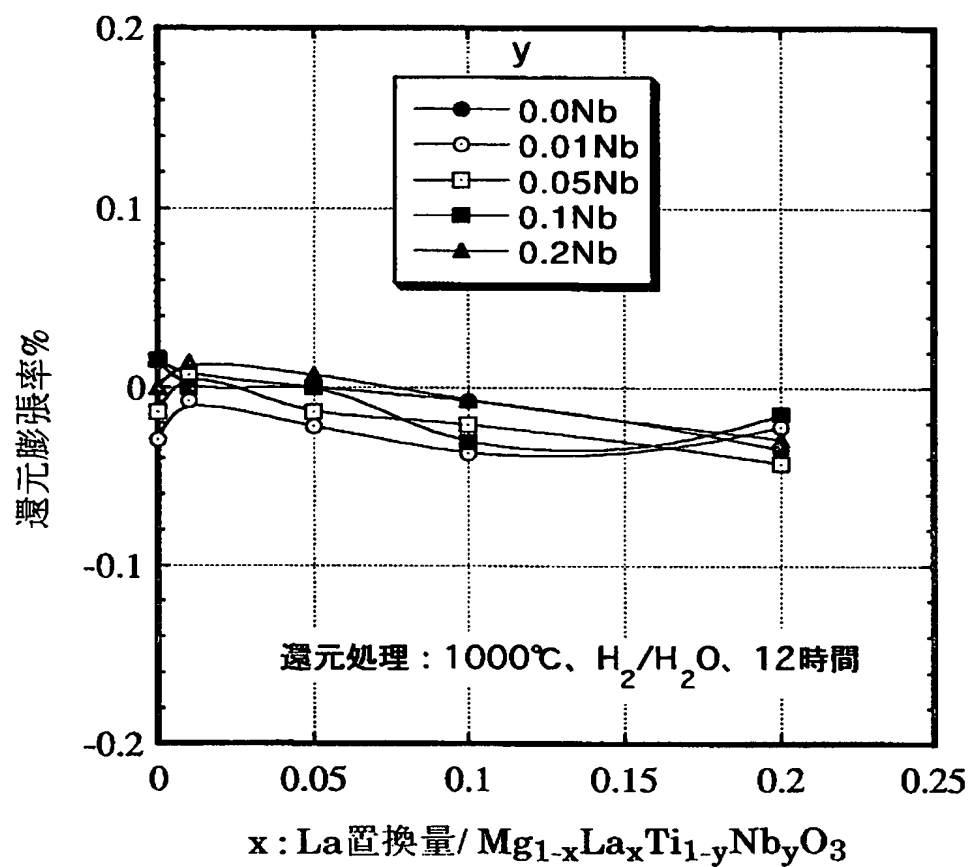
【図10】



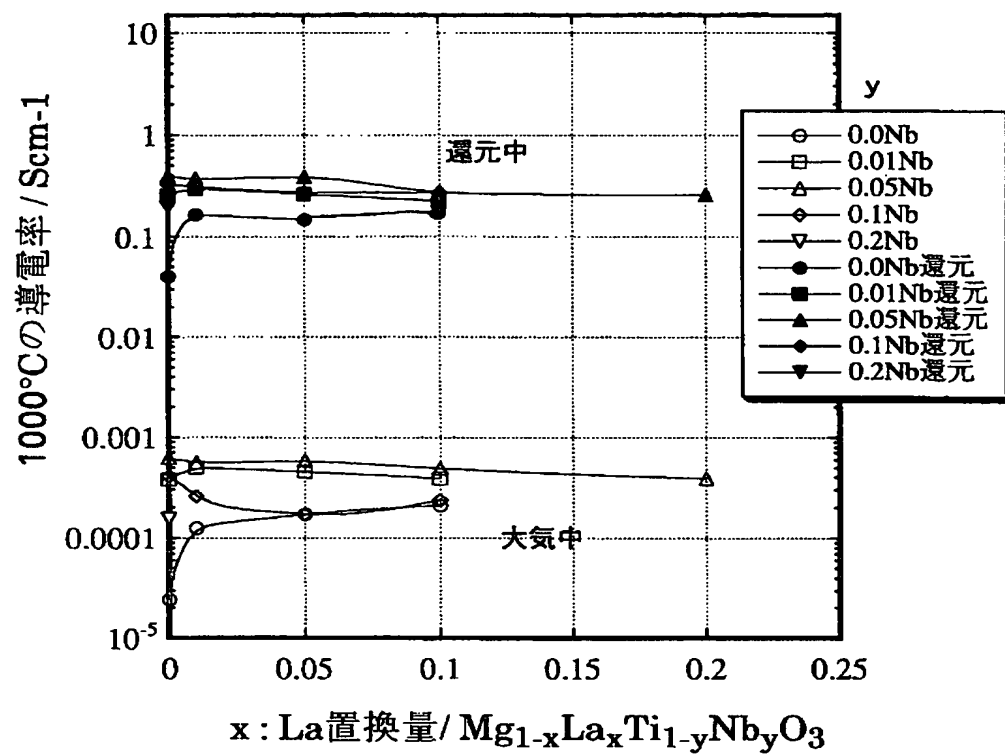
【図11】



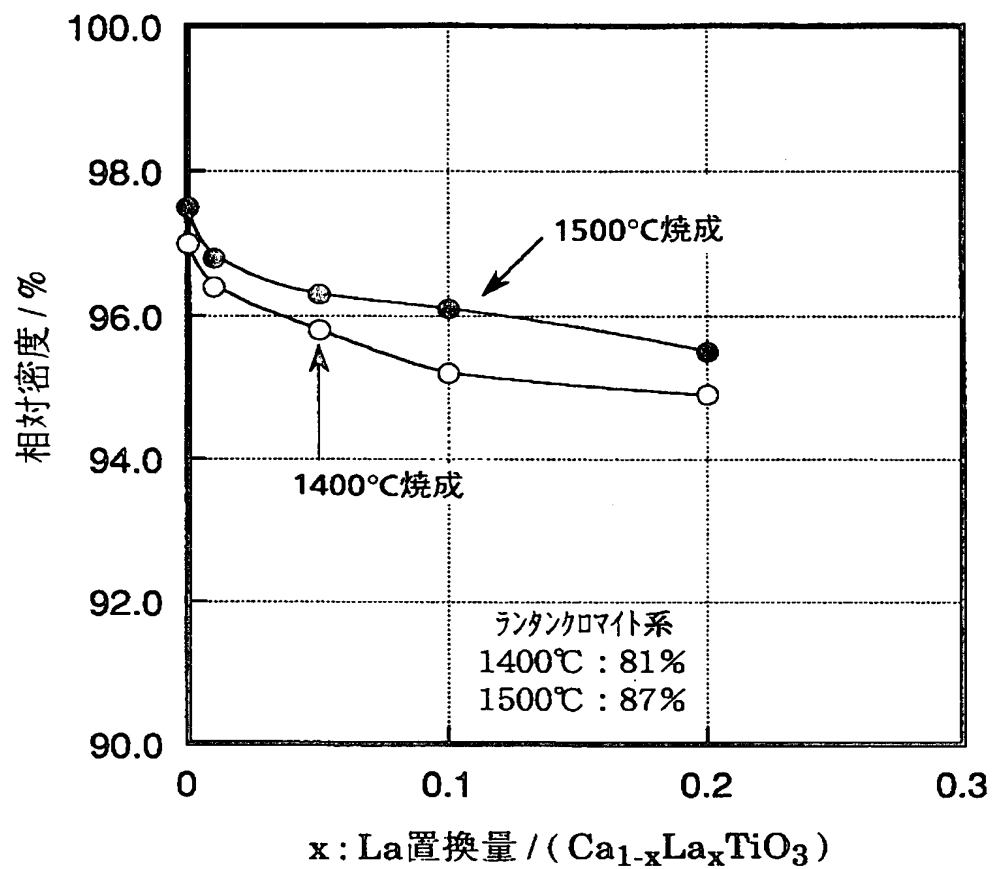
【図12】



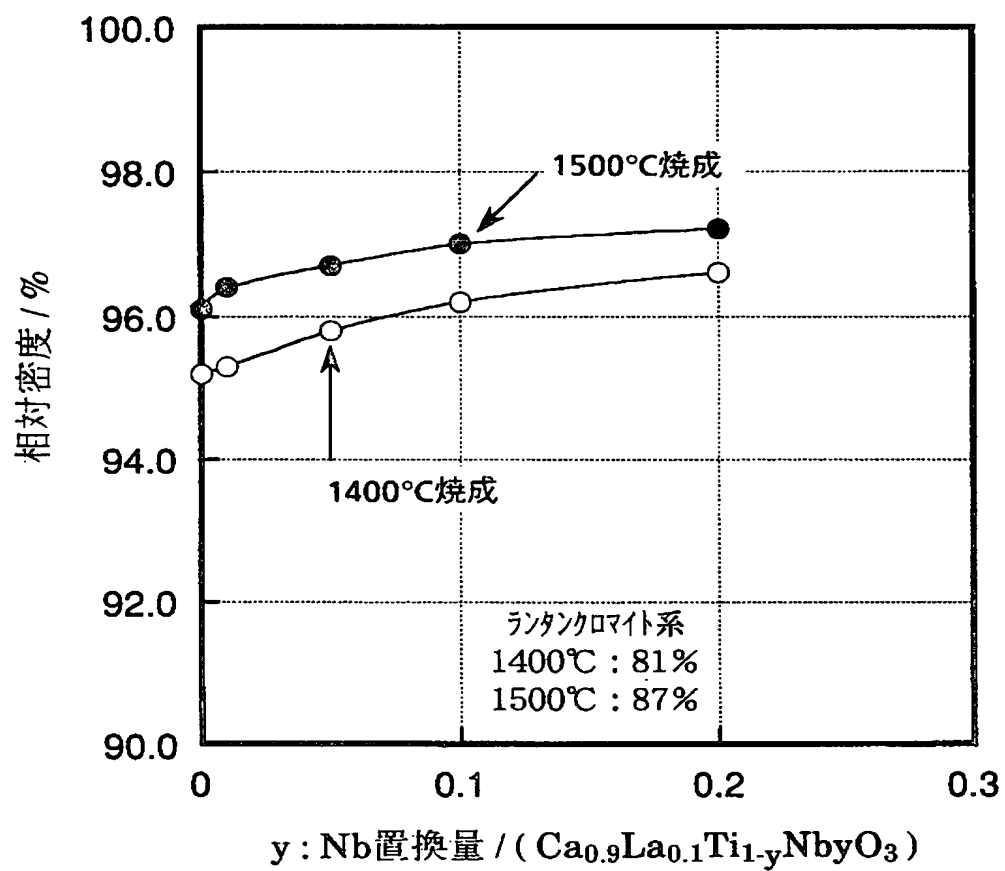
【図13】



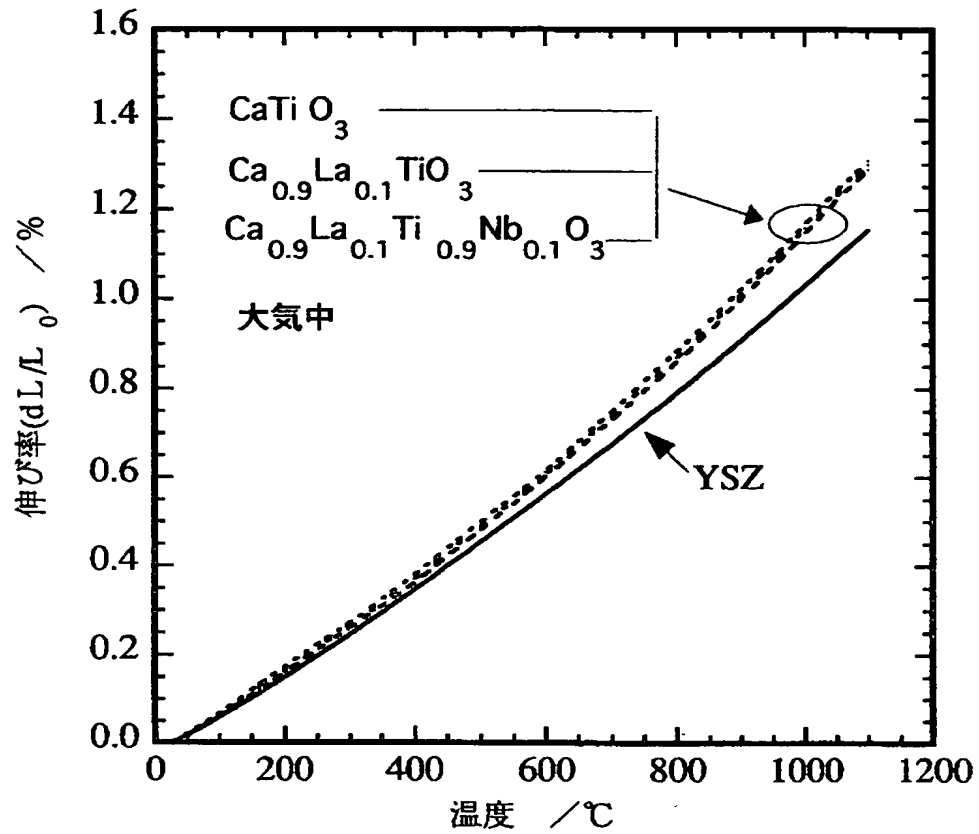
【図14】



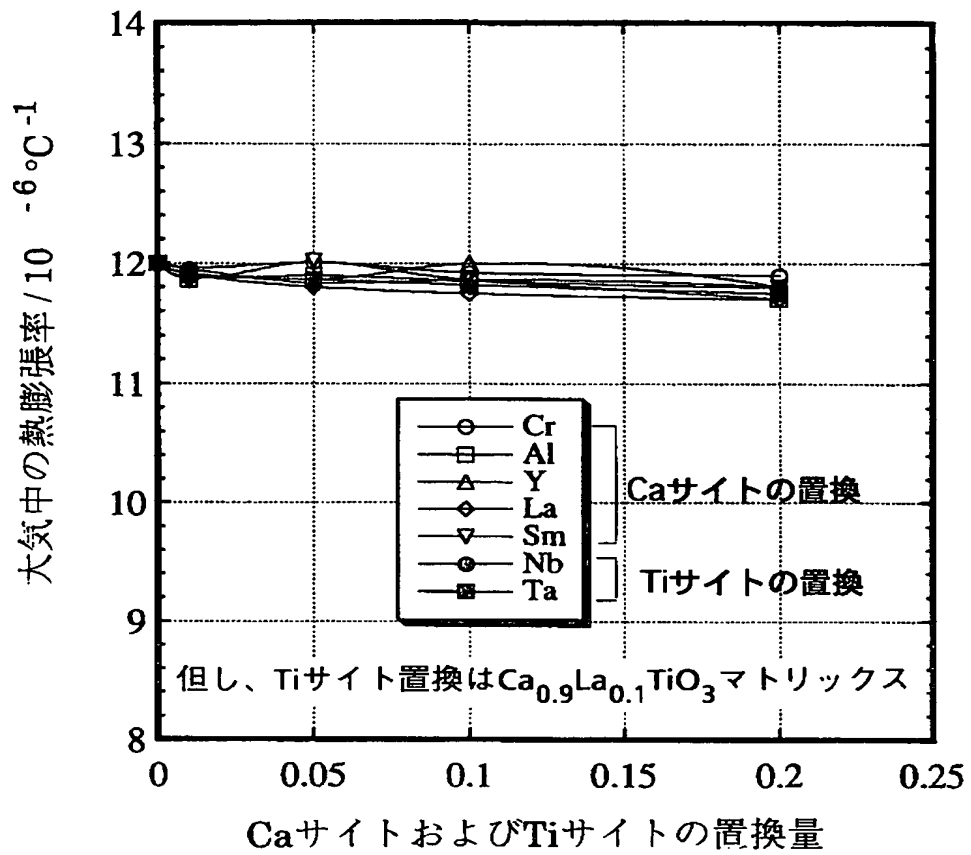
【図15】



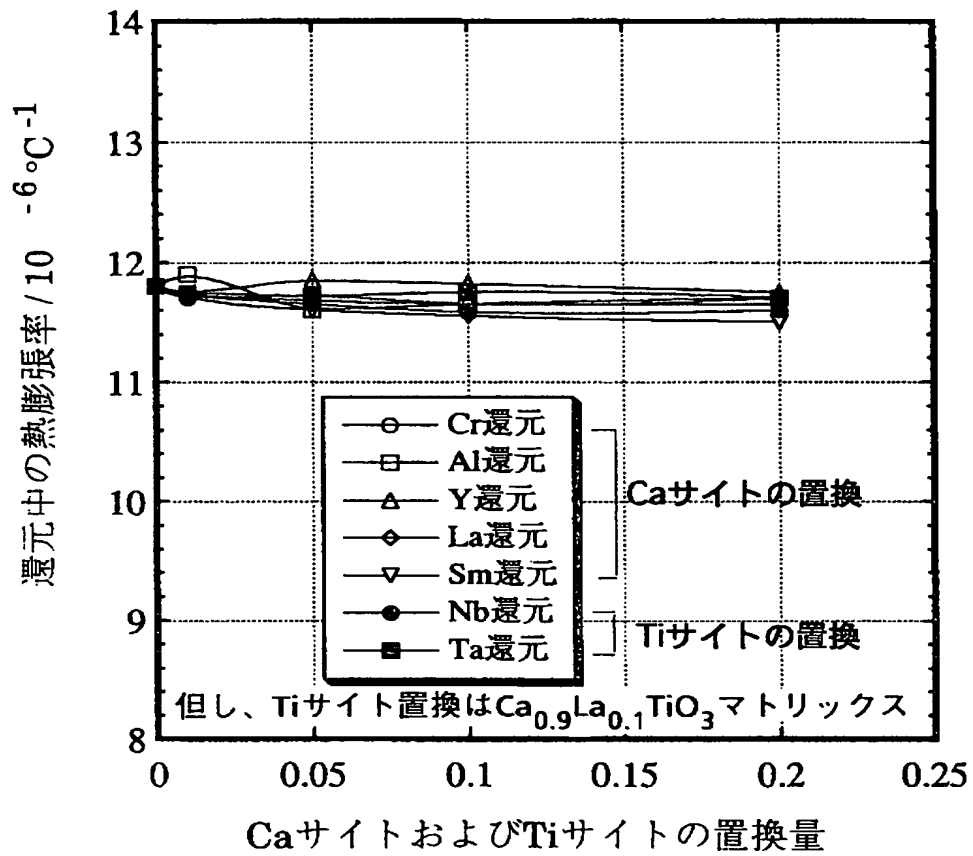
【図16】



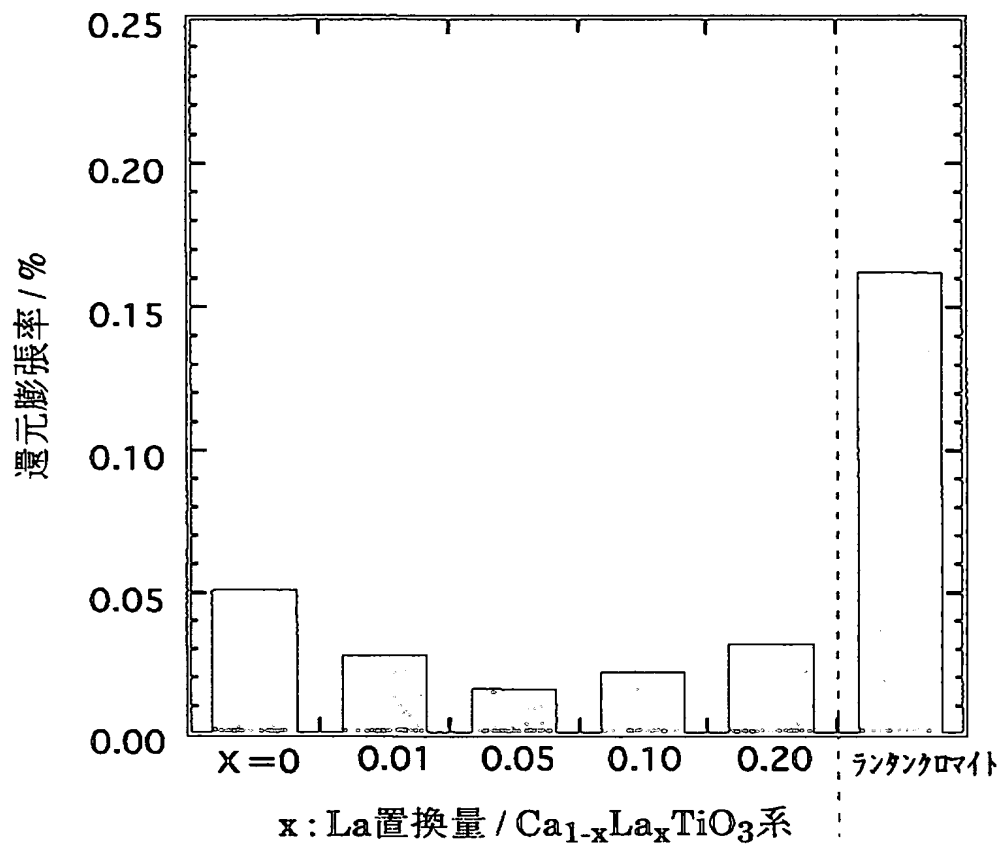
【図17】



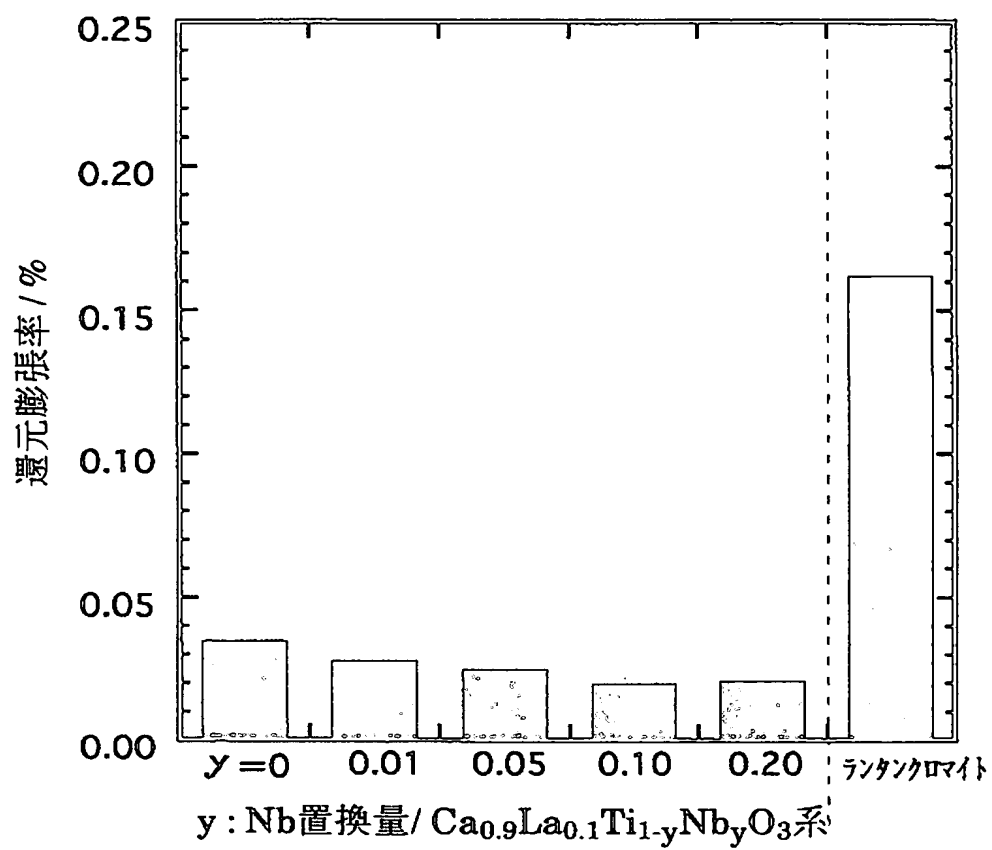
【図18】



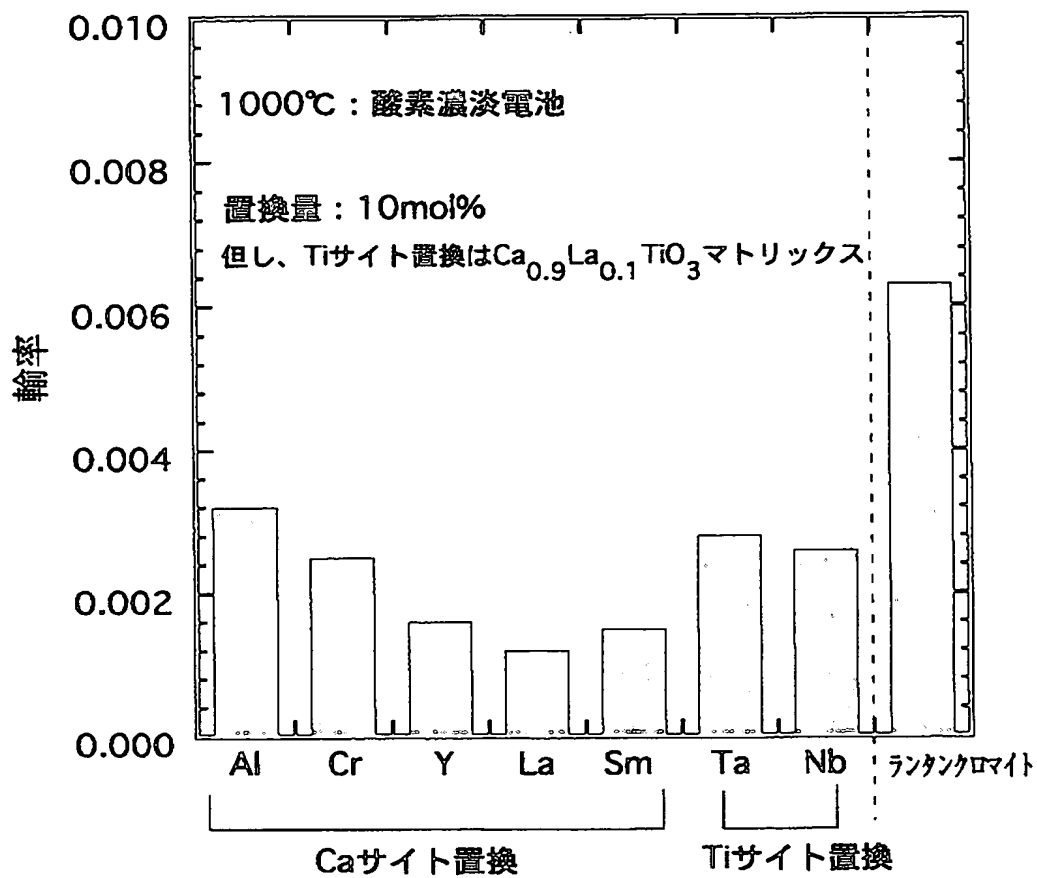
【図19】



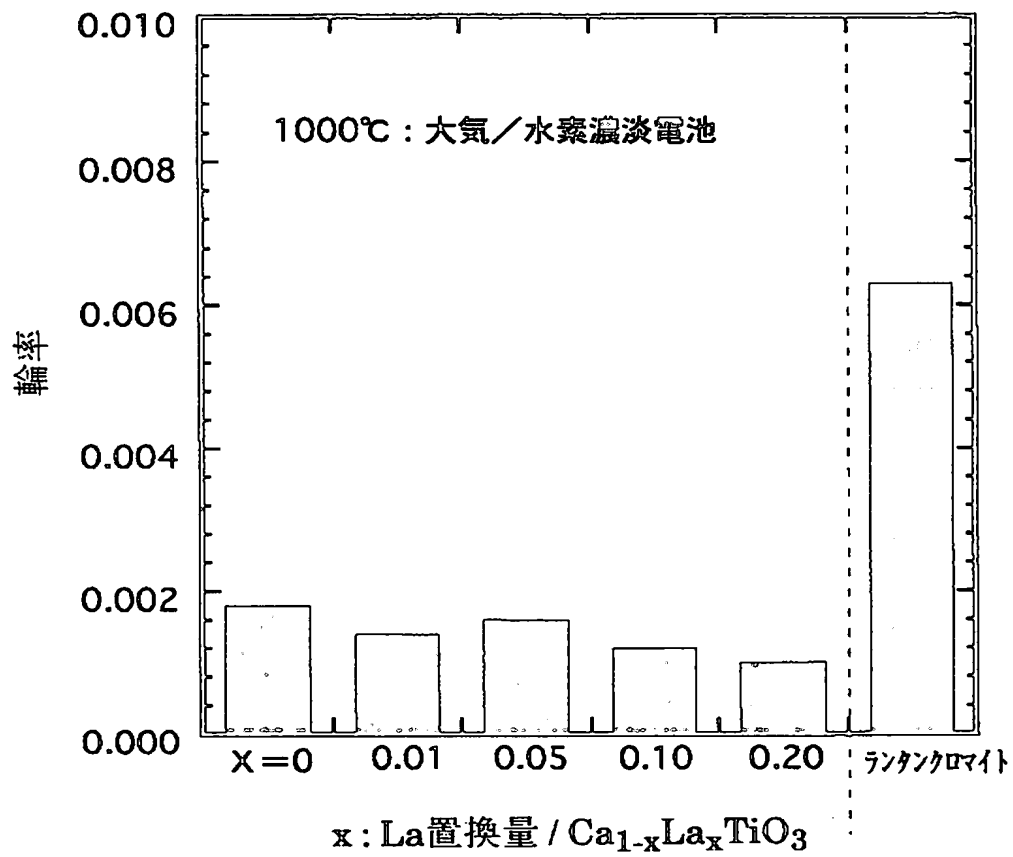
【図20】



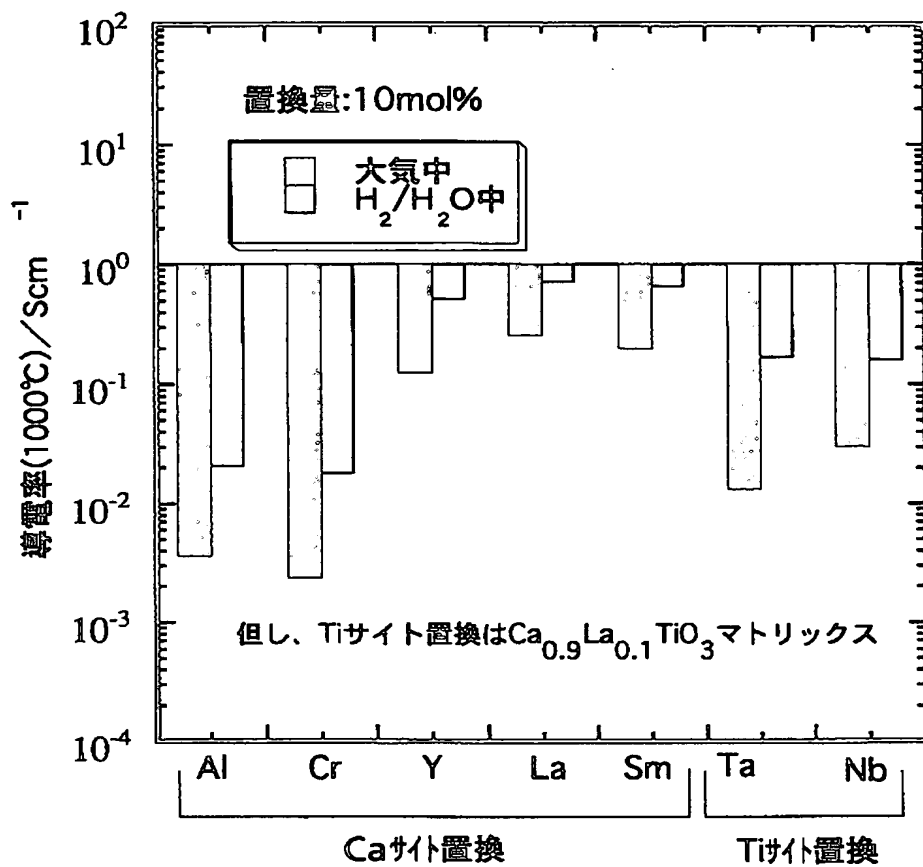
【図21】



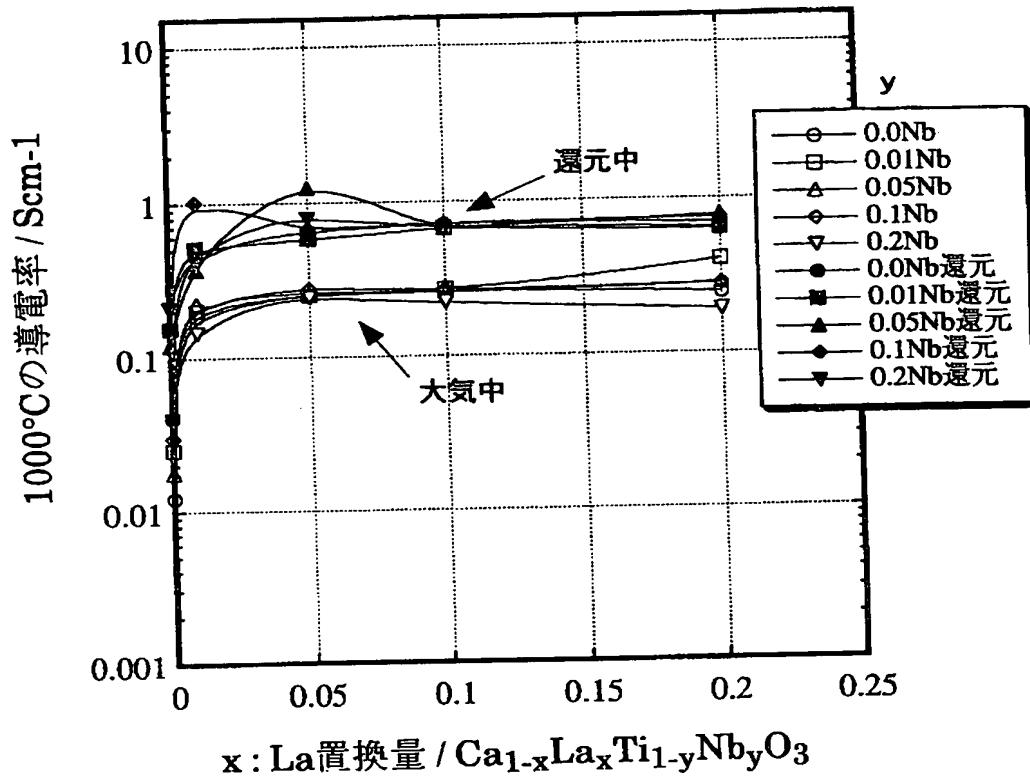
【図22】



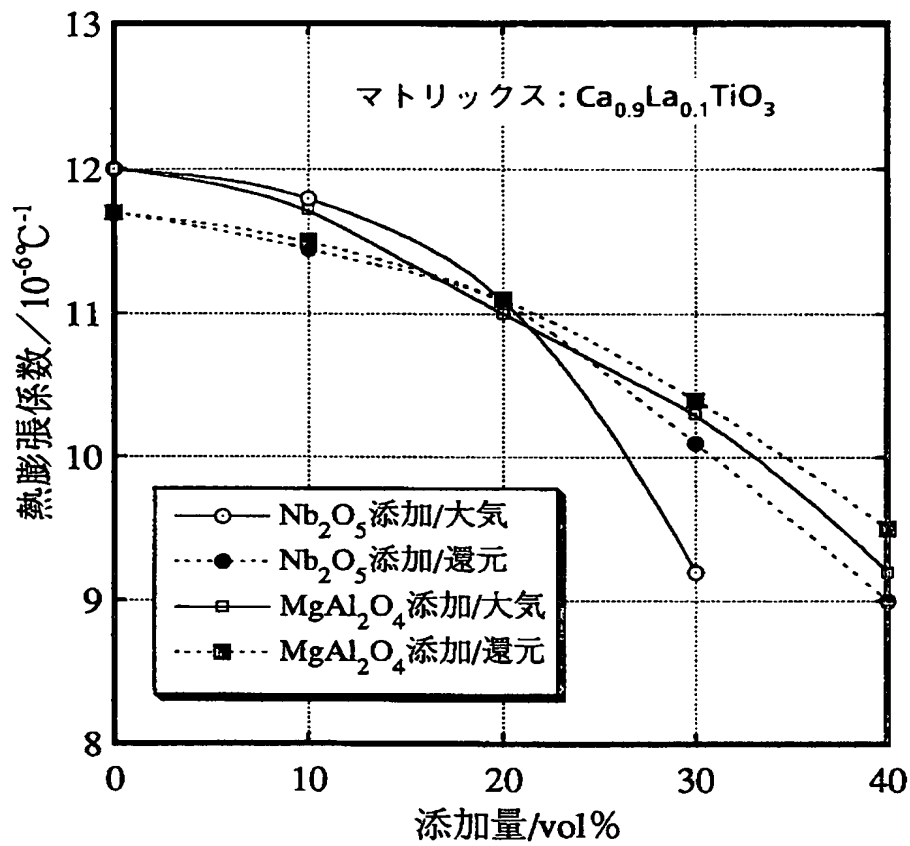
【図23】



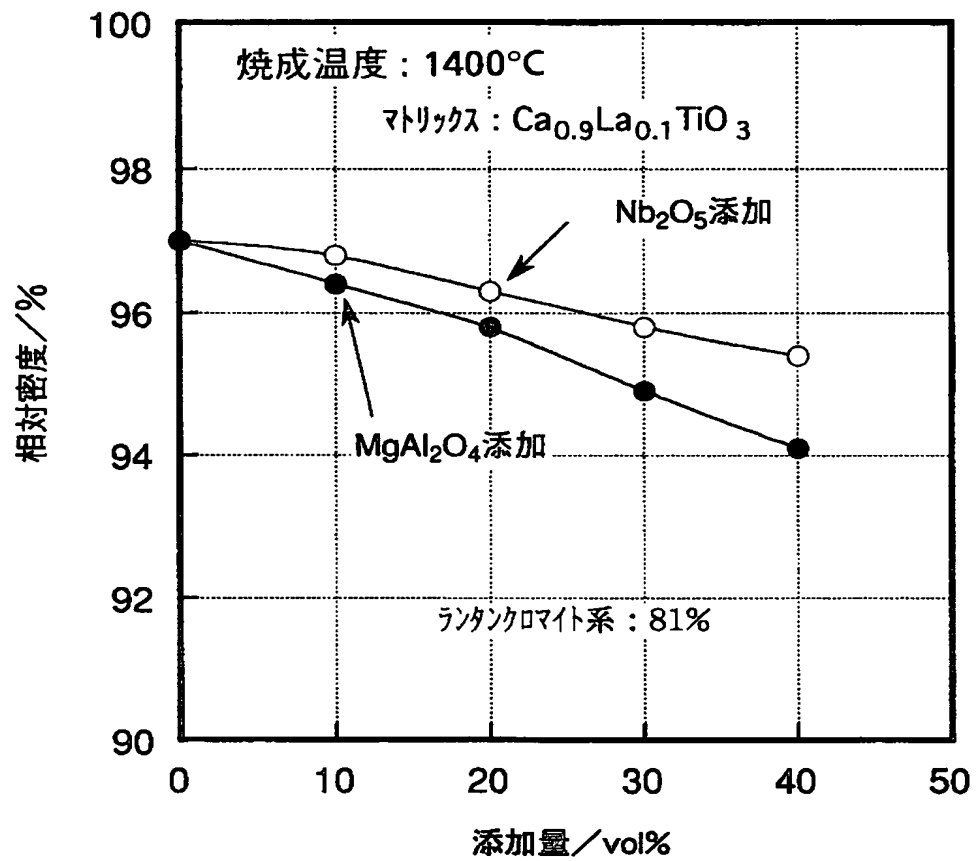
【図24】



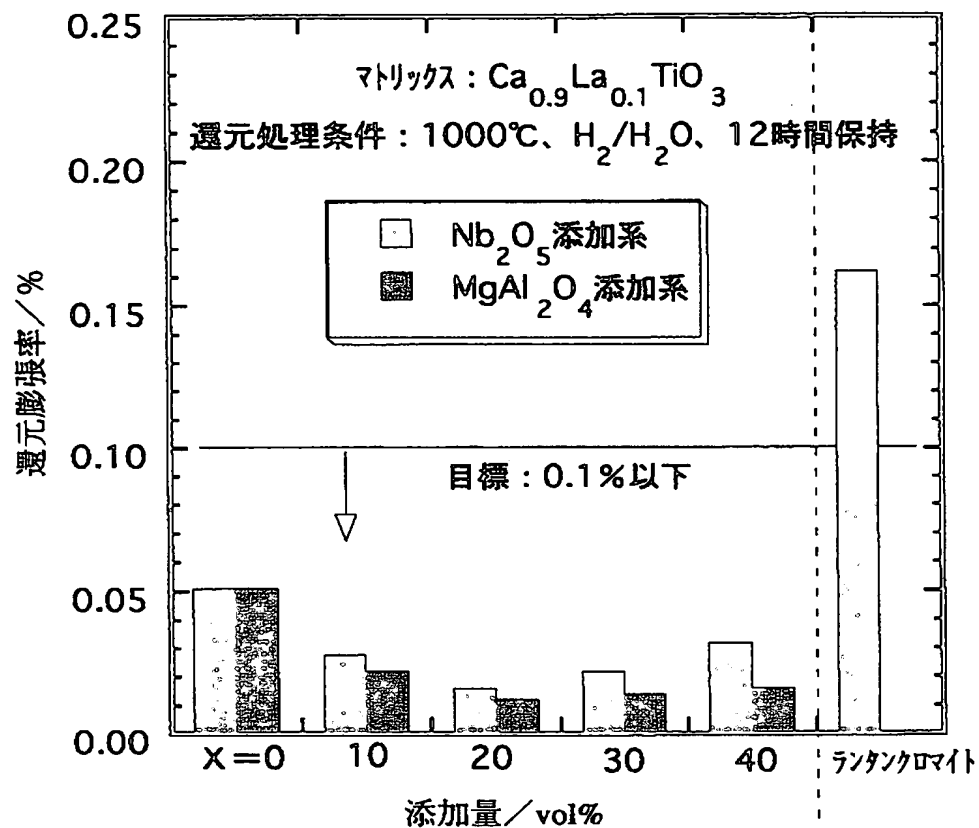
【図25】



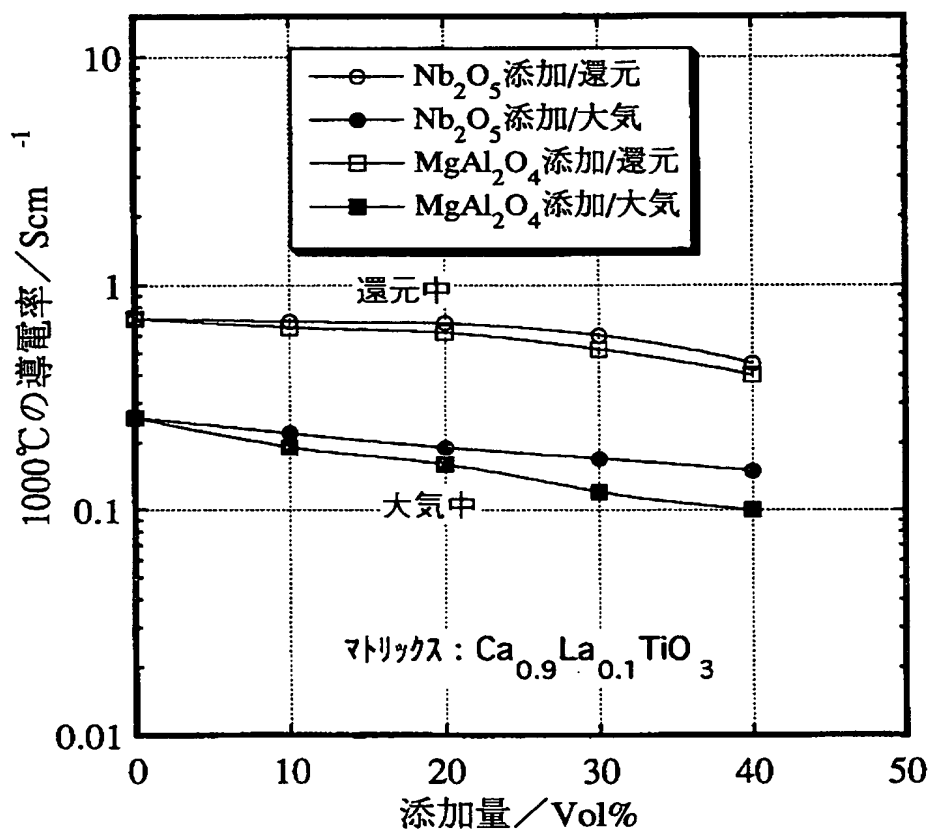
【図26】



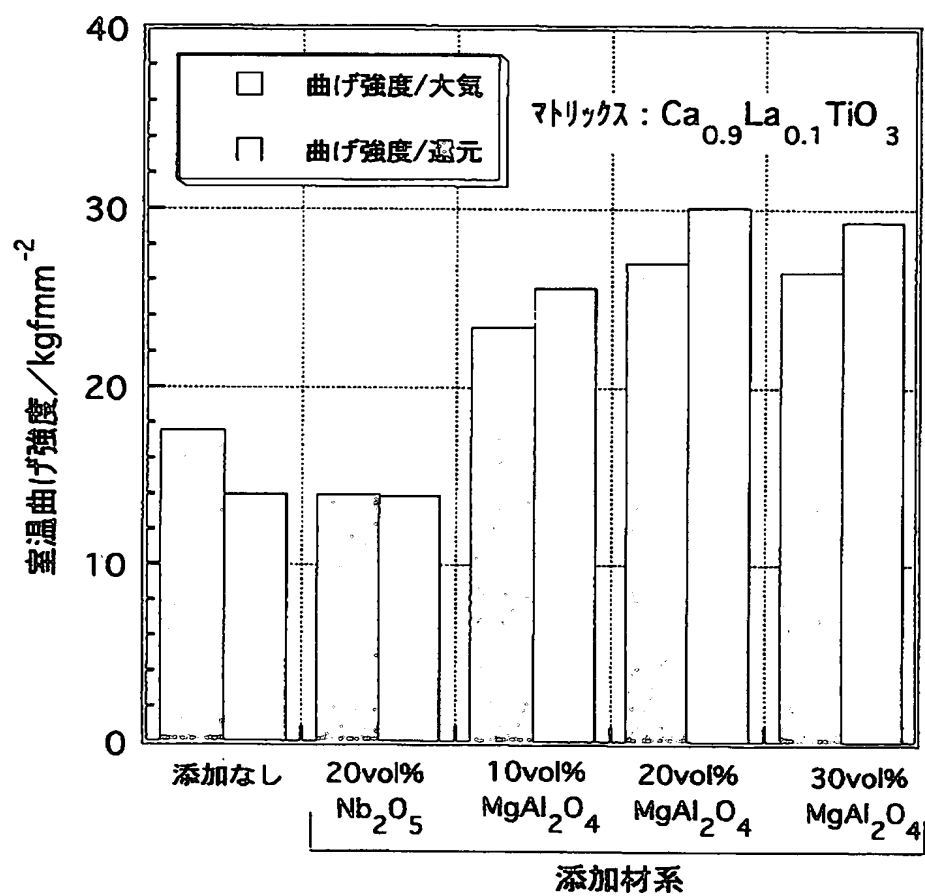
【図27】



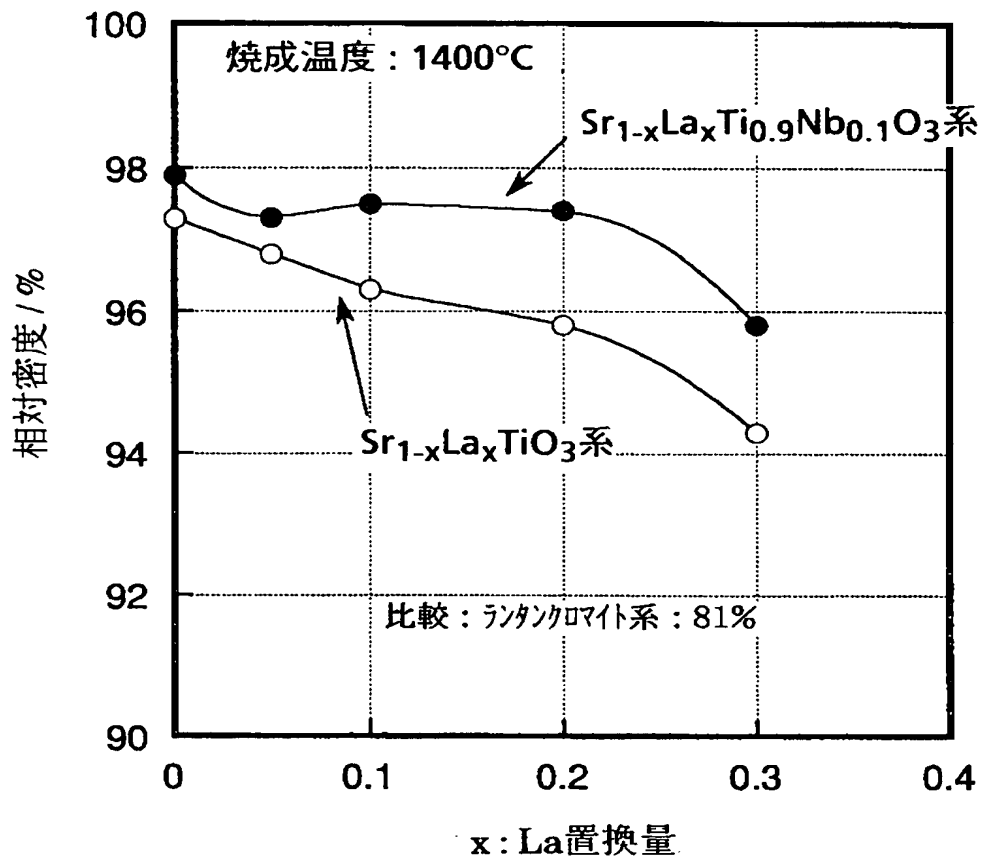
【図28】



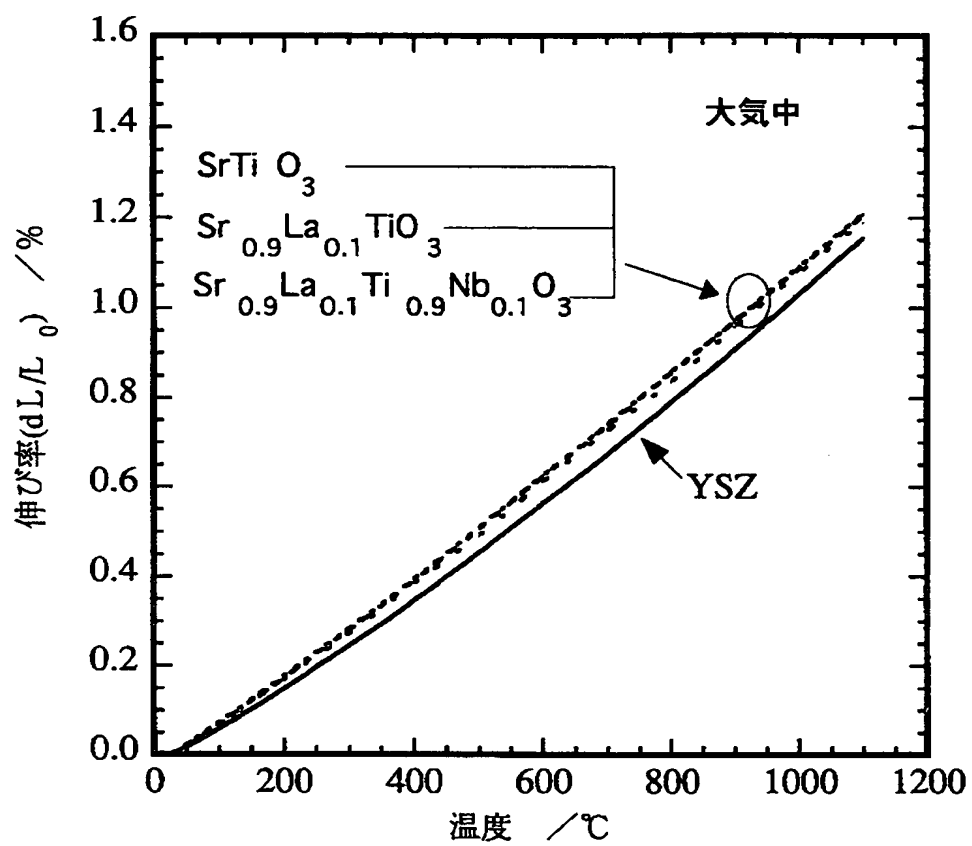
【図29】



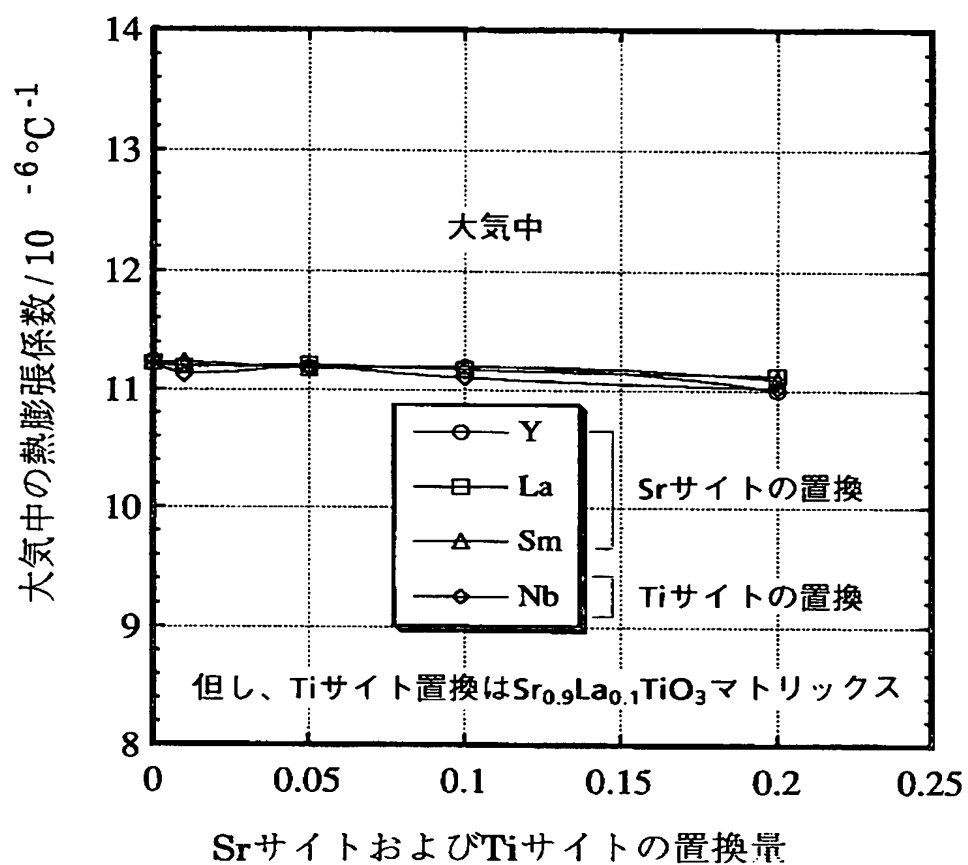
【図30】



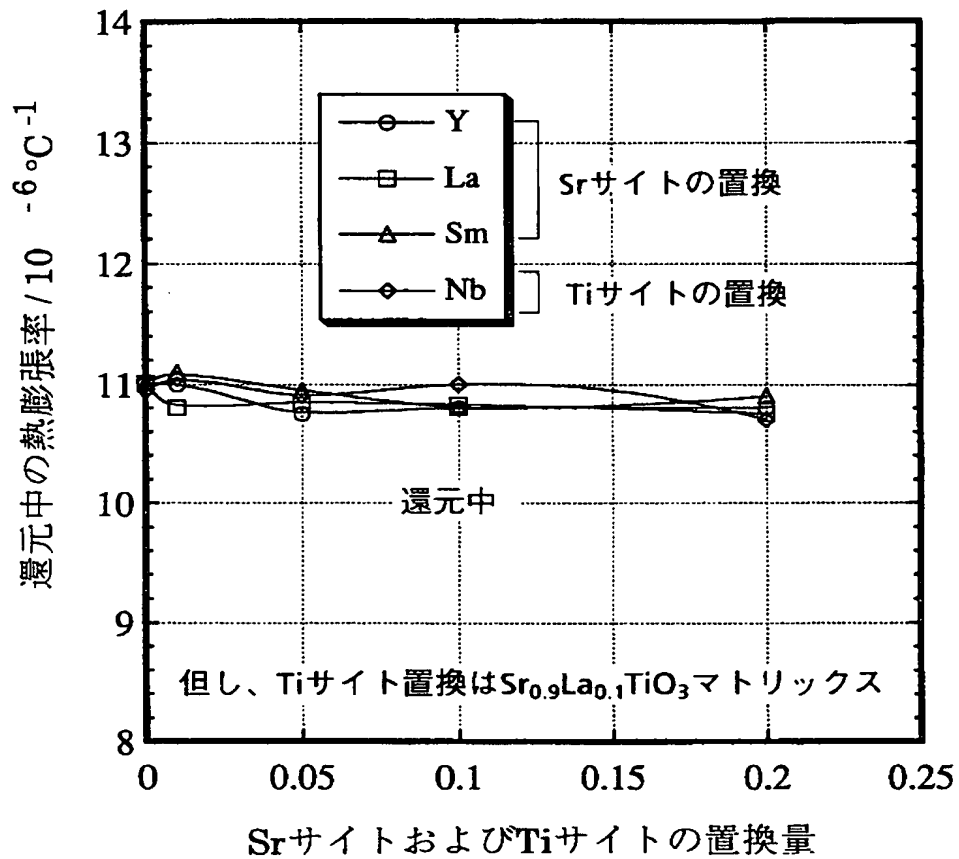
【図 3 1】



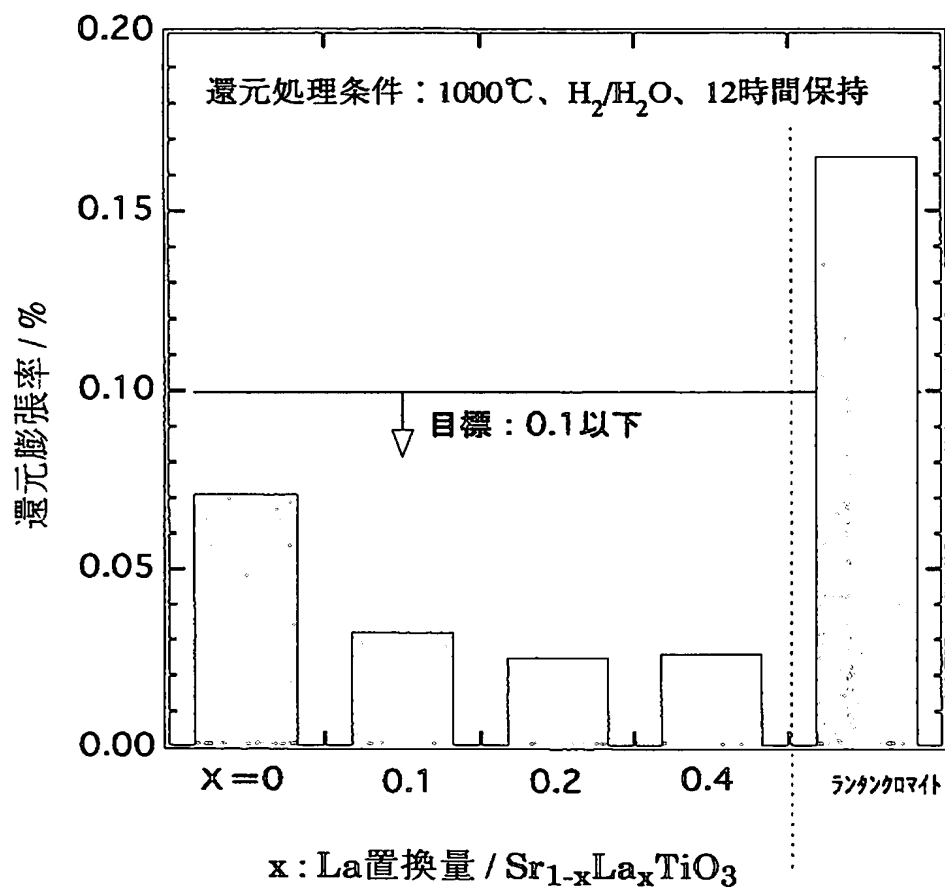
【図32】



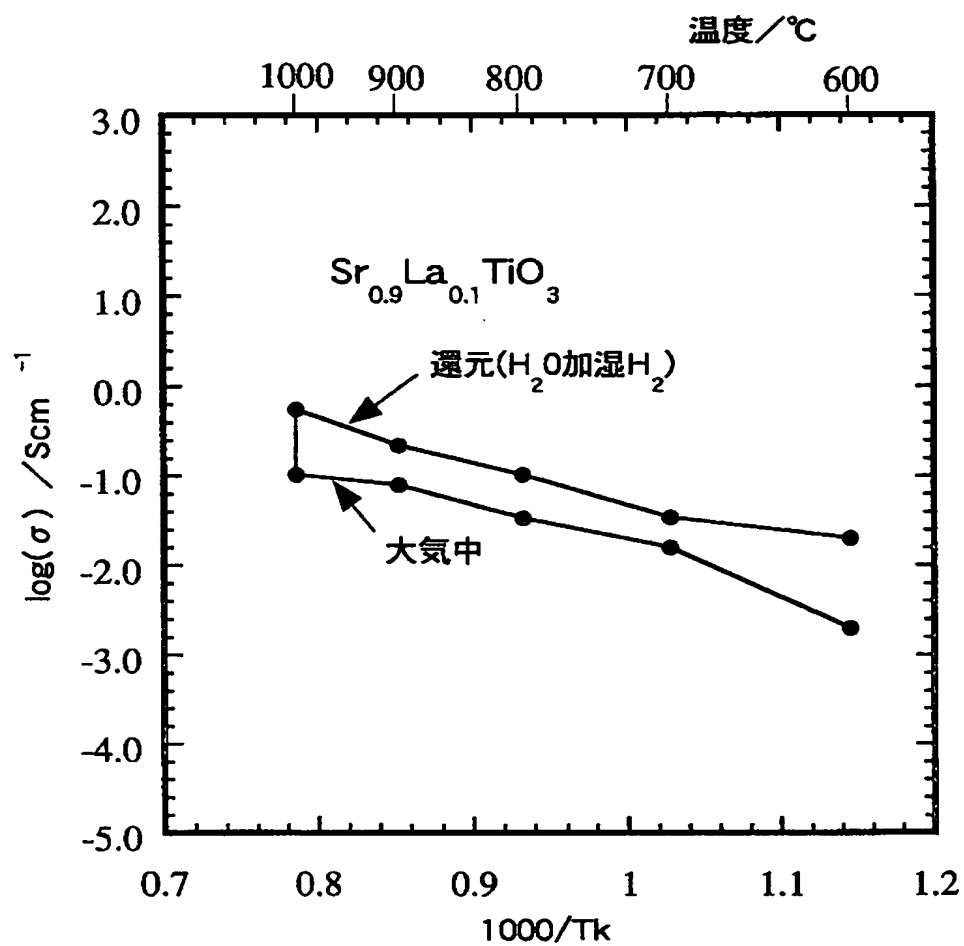
【図33】



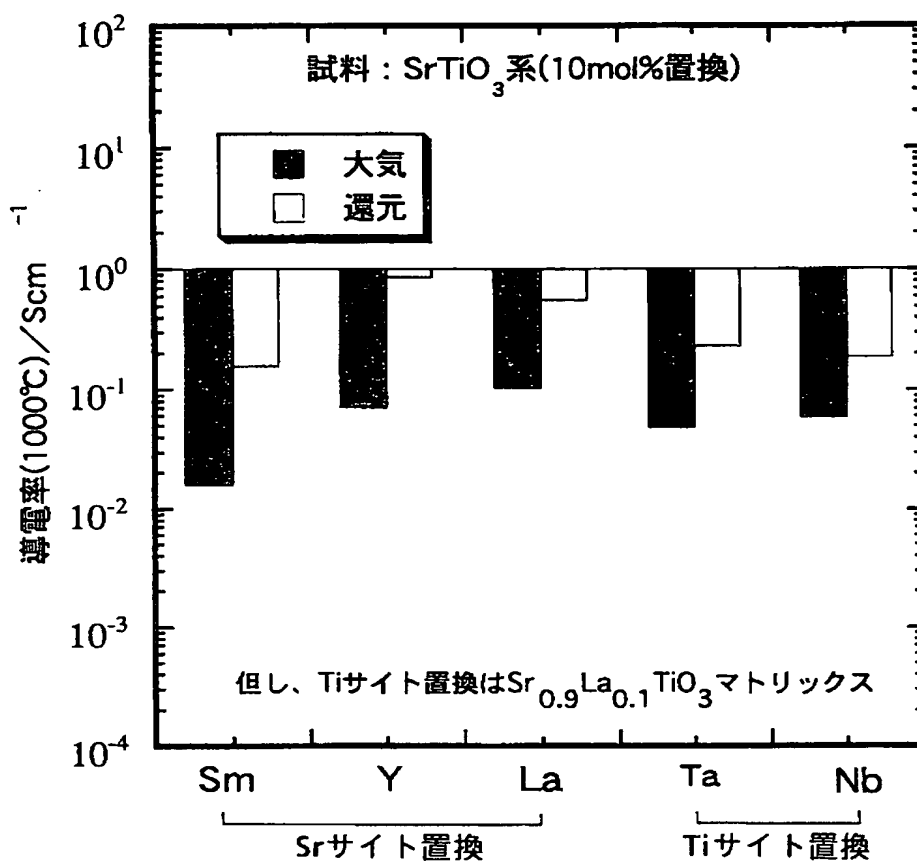
【図34】



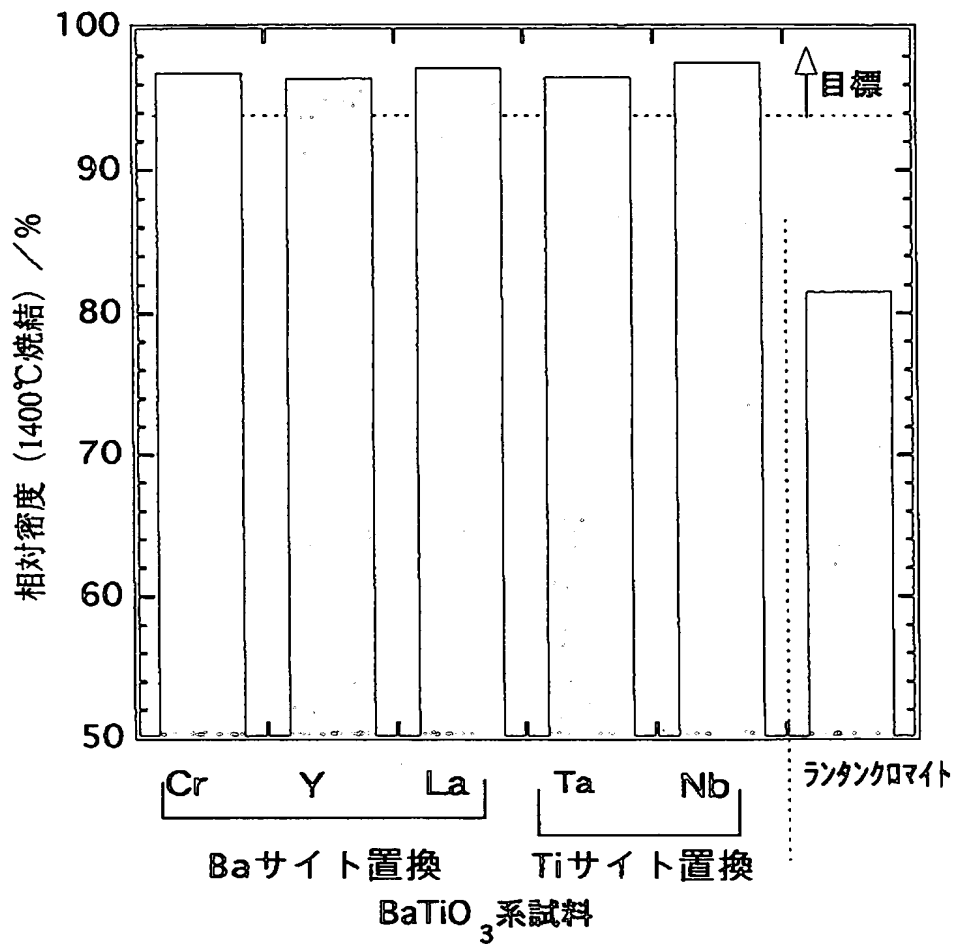
【図35】



【図36】

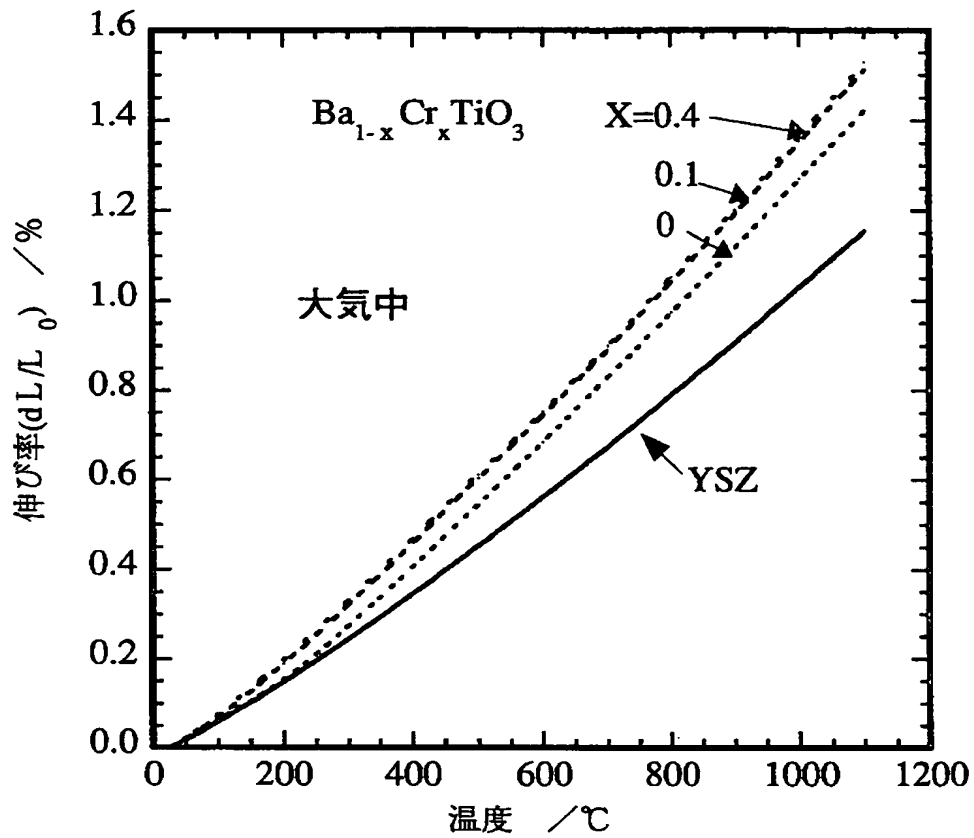


【図37】

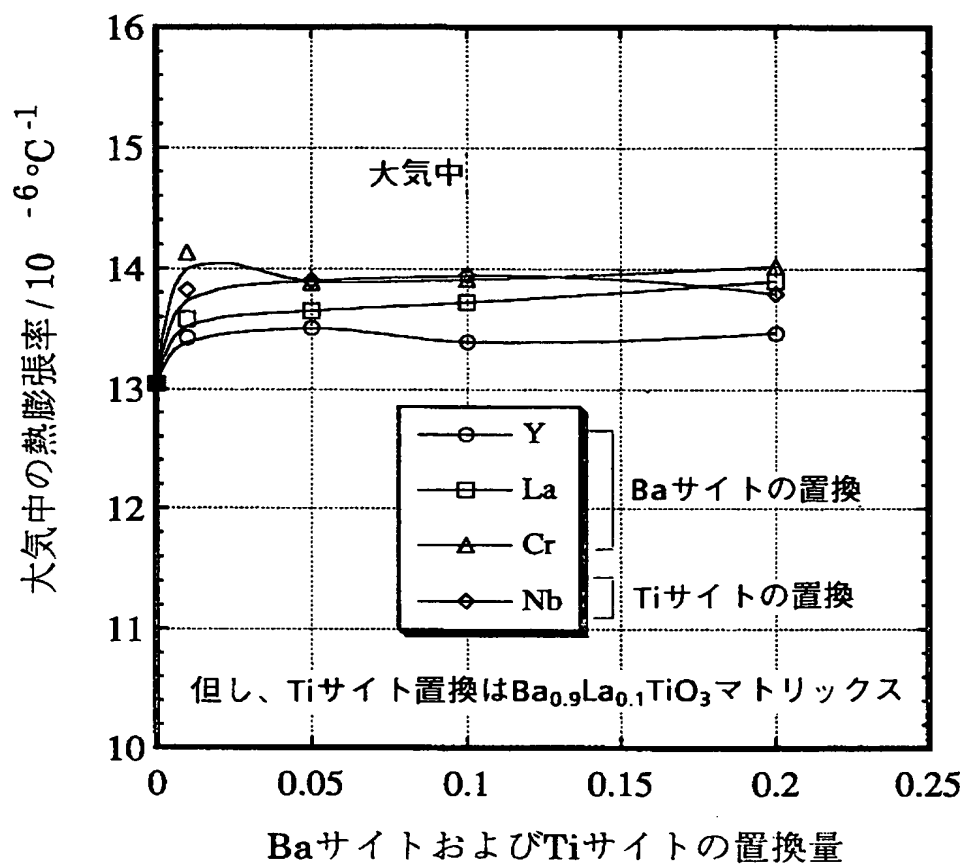


置換量：10mol%
 但し、Tiサイト置換はBa_{0.9}La_{0.1}TiO₃マトリックス

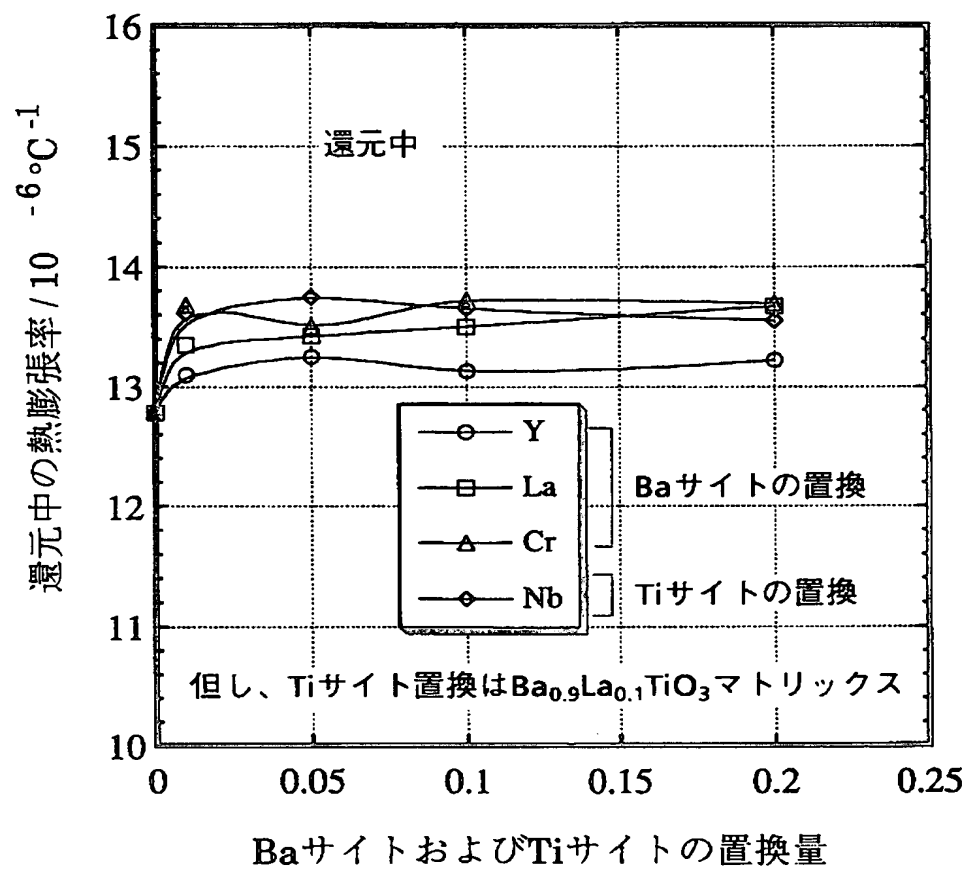
【図38】



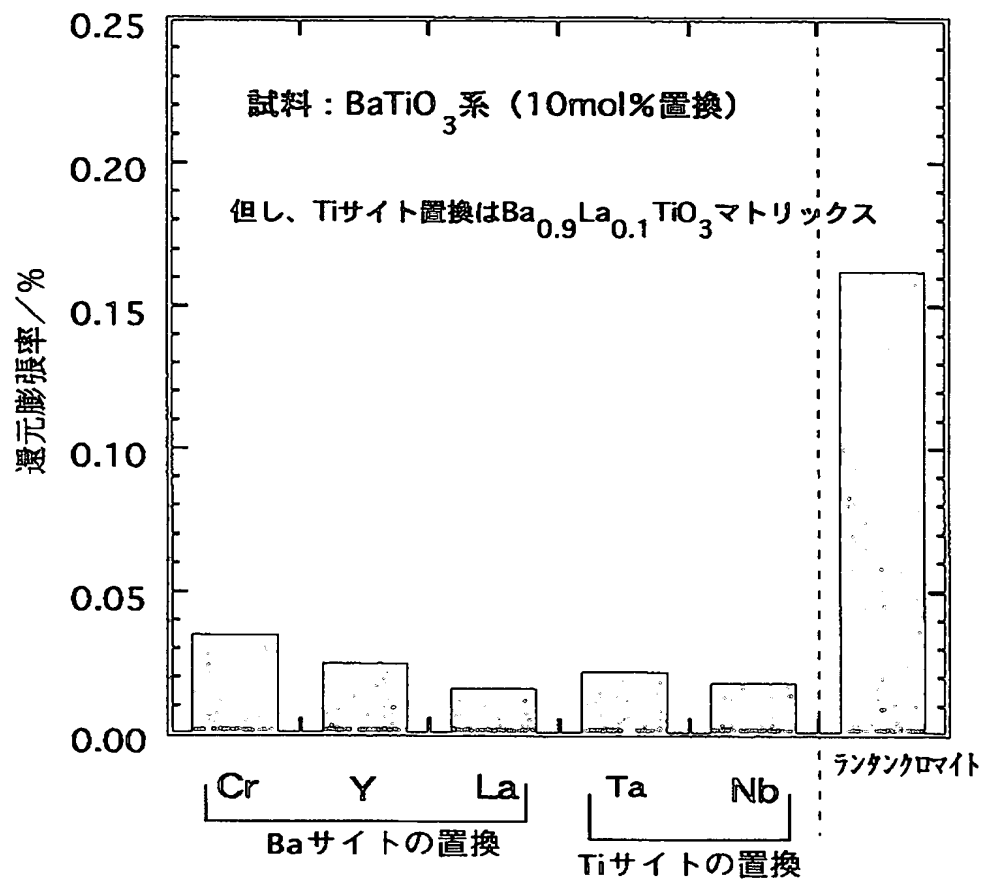
【図39】



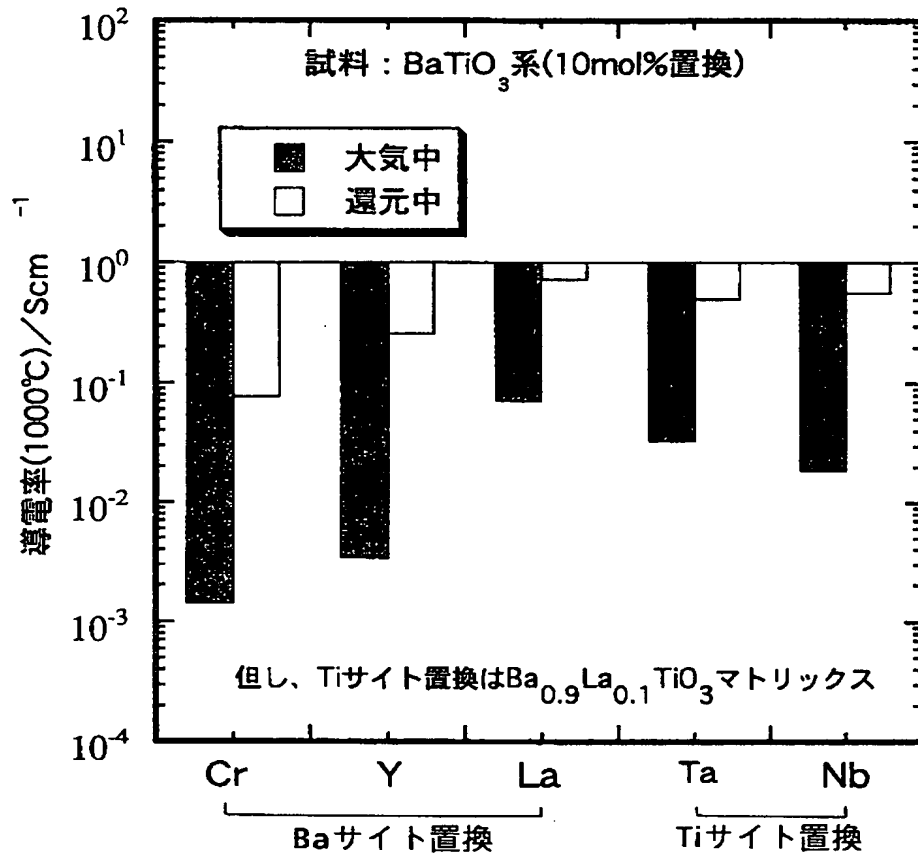
【図40】



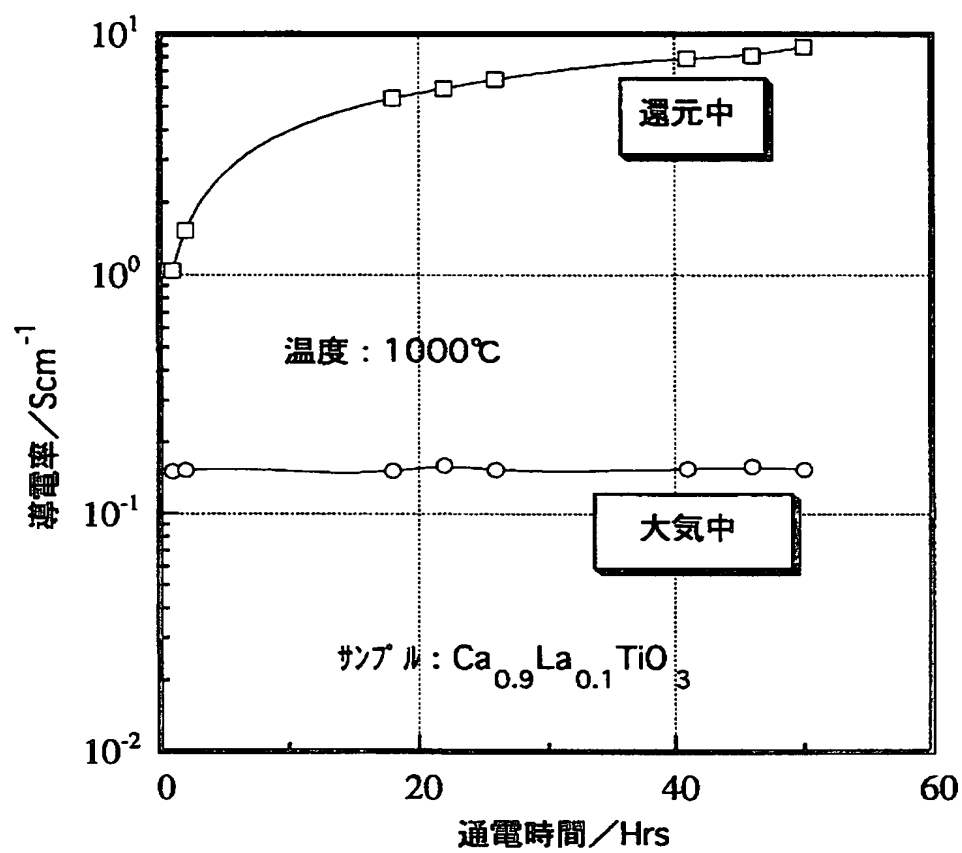
【図 4 1】



【図42】

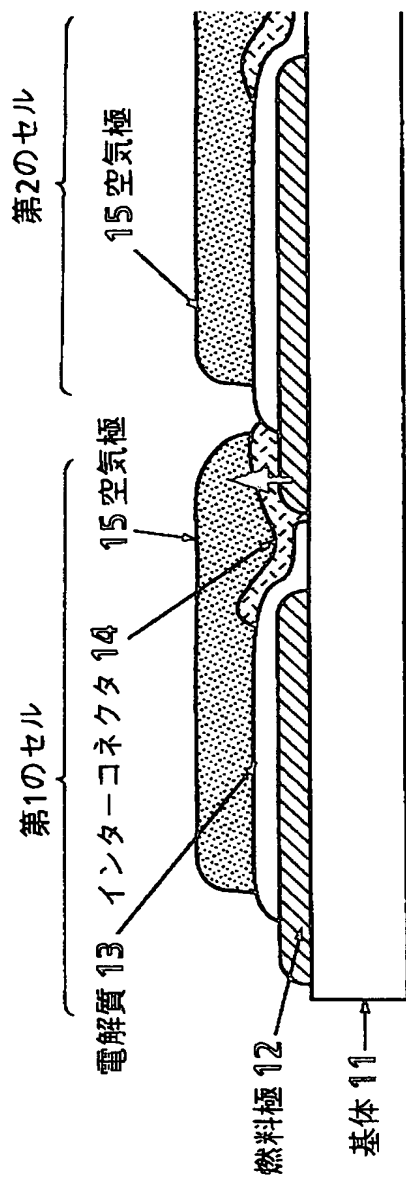


【図43】

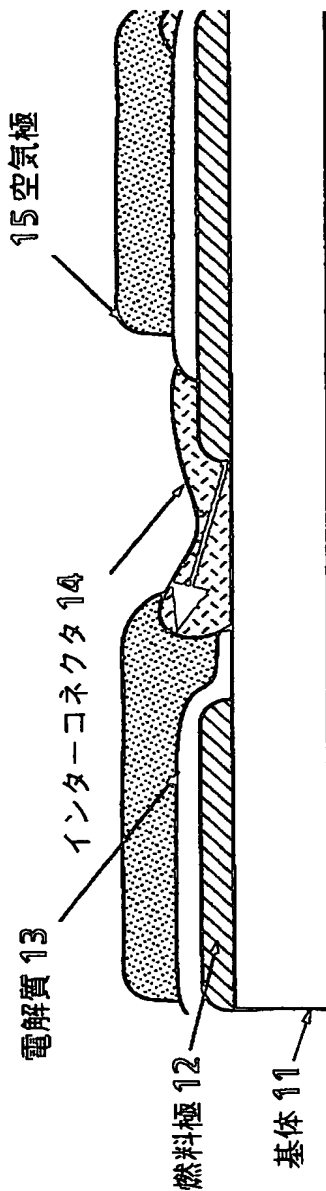


【図44】

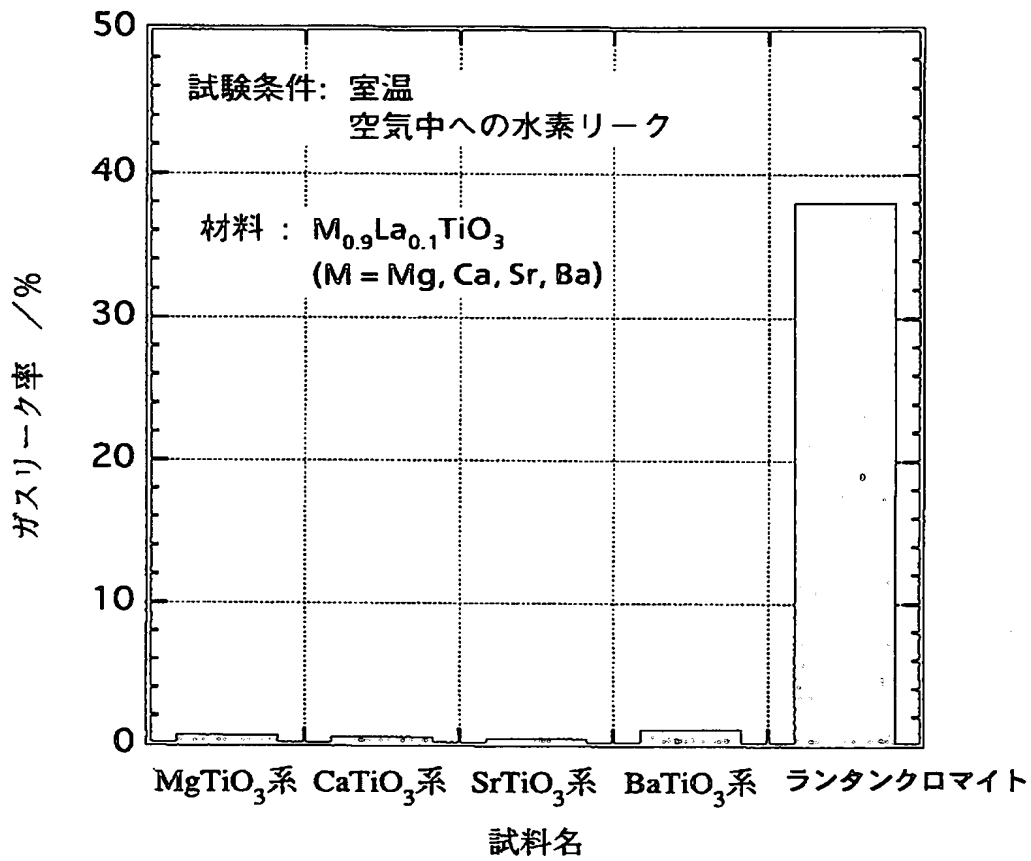
(a) 縦集電 長所：高抵抗を厚さで逃げる事ができる



(b) 横集電 欠点：高抵抗な材料では使えない

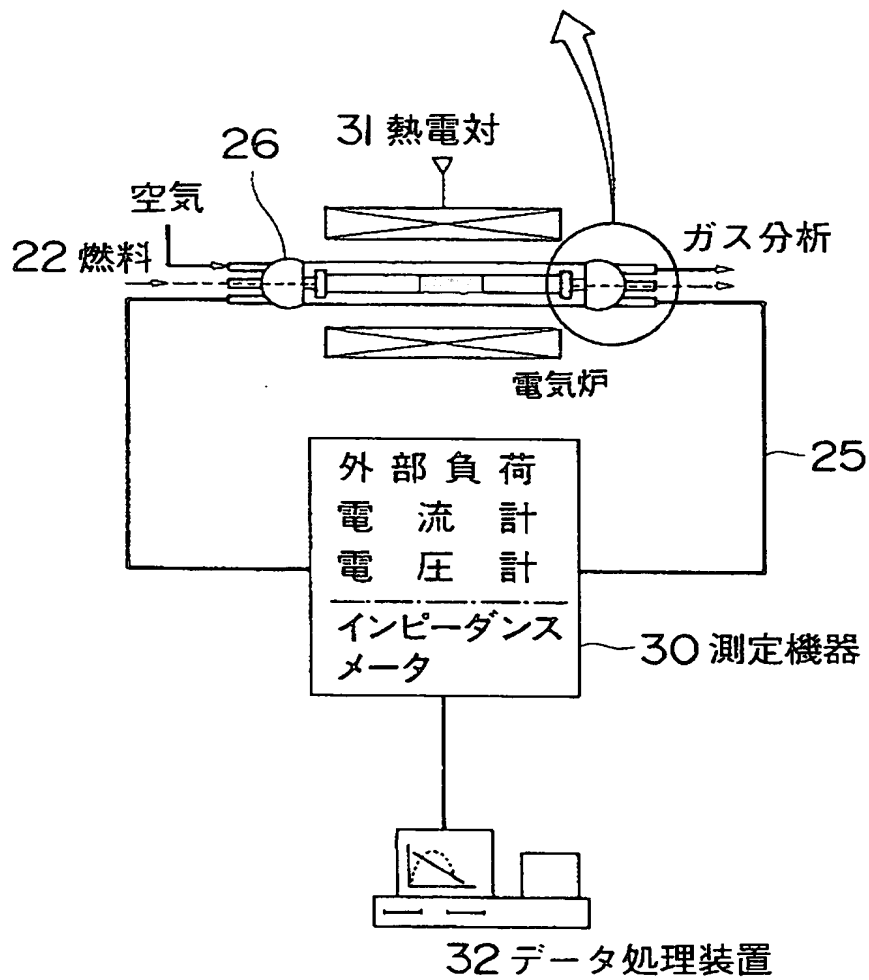
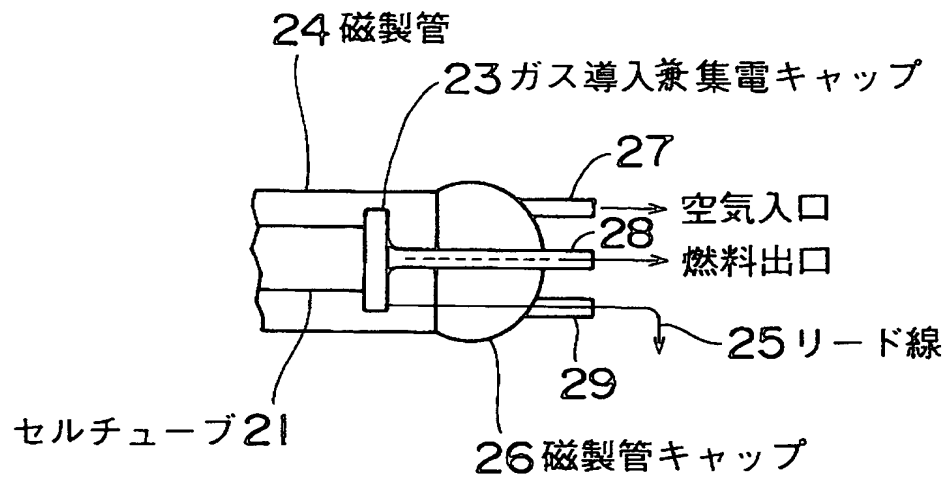


【図45】

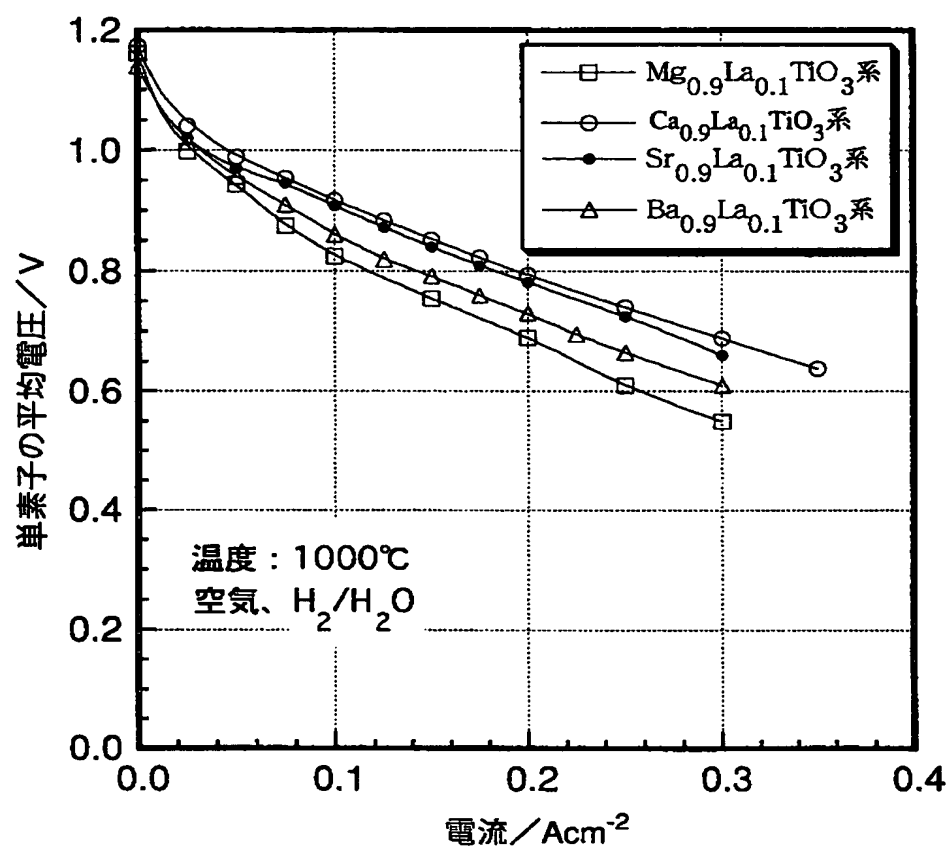


但し、ランタンクロマイト及びMgTiO₃系以外はNb₂O₅を20vol%添加

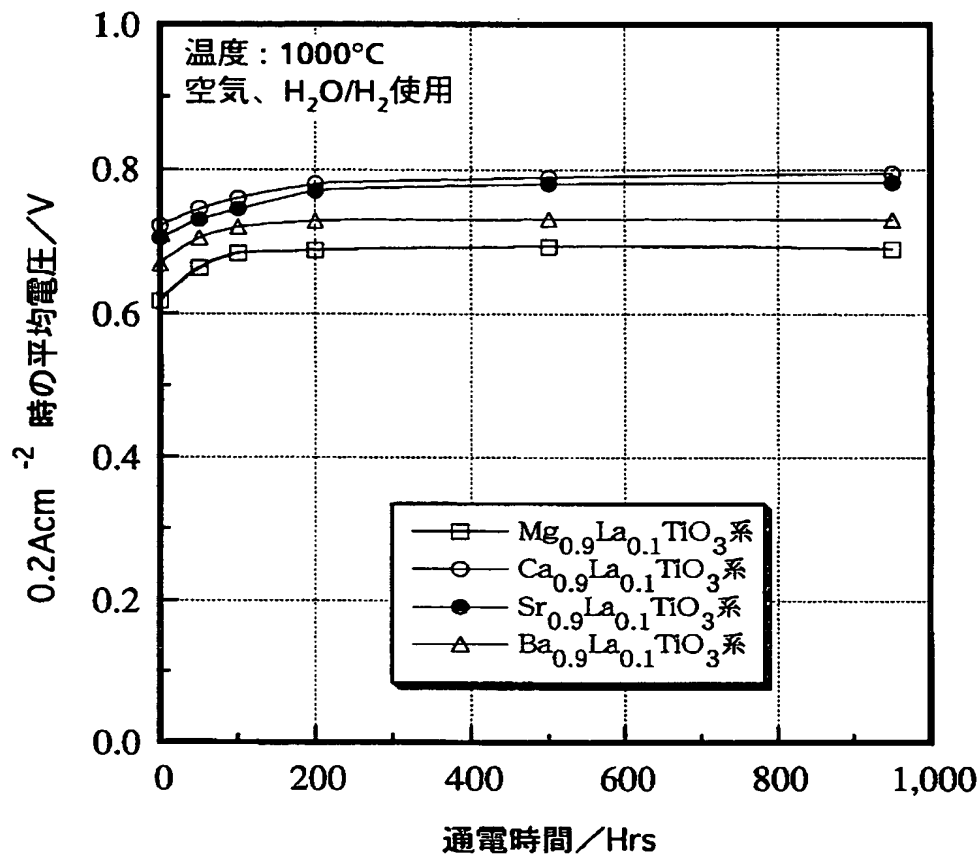
【図46】



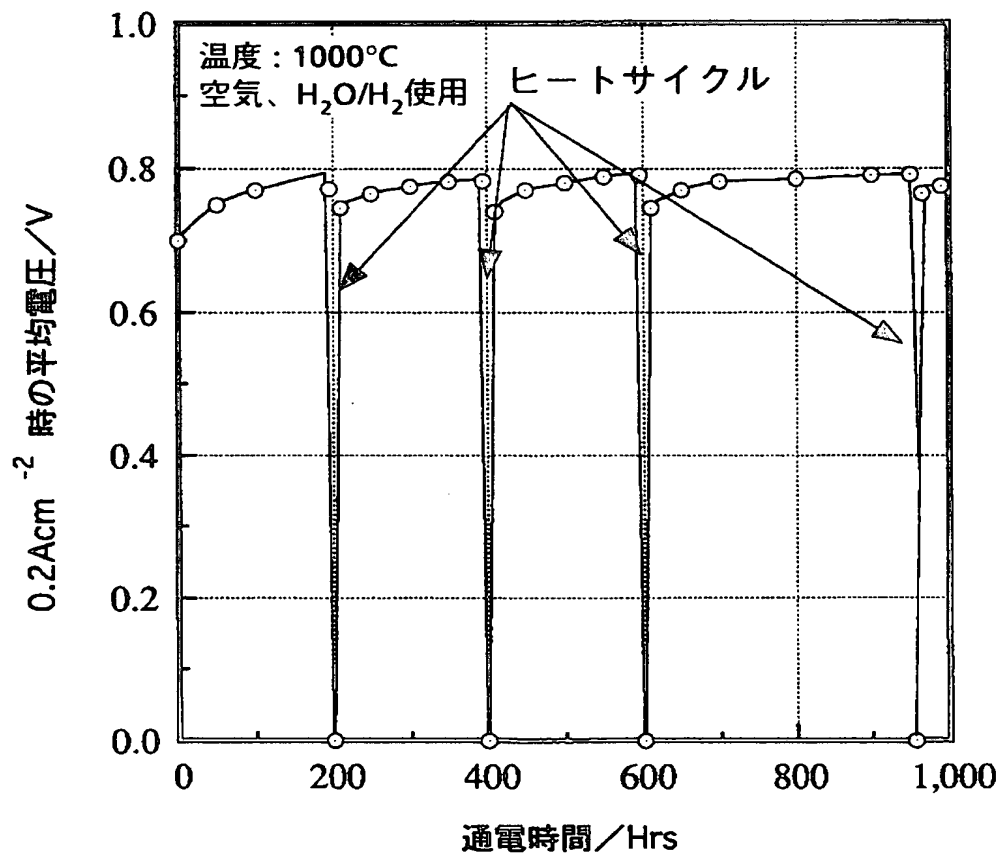
【図47】



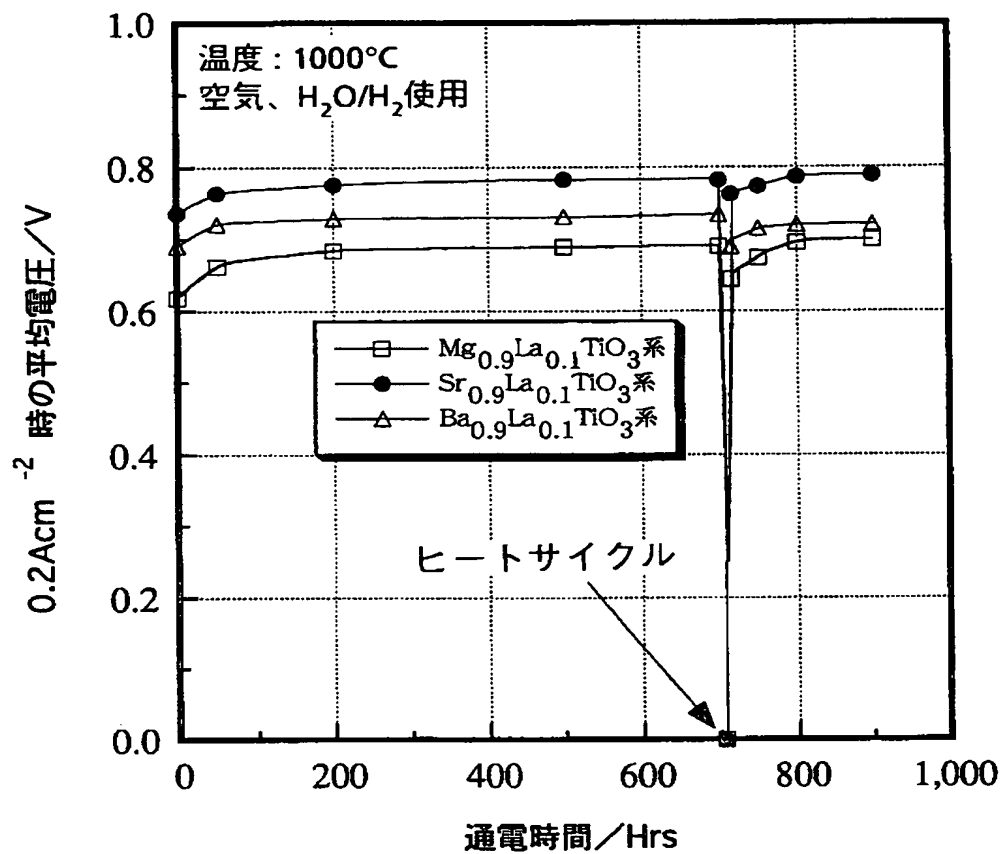
【図48】



【図49】



【図50】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来に比べて低い温度（1300～1400℃）で焼成することが可能となり、得られた燃料電池も従来の装置に比較してほぼ同等以上の出力性能を示し、かつ従来の装置より耐久性及び耐ヒートサイクル特性に優れた特性を示す燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体電解質燃料電池のセルを接続するインタコネクタの材料を、一般式： $MTiO_3$ （ただし、Mはアルカリ土類金属元素：Mg, Ca, Sr, Baである。）で表現されるマトリックスとした。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000006208
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100078499
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1-9-15 日本短波放送会館内
【氏名又は名称】 光石 俊郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100074480
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1-9-15 日本短波放送会館内
【氏名又は名称】 光石 忠敬

【選任した代理人】

【識別番号】 100102945
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1-9-15 日本短波放送会館内
光石法律特許事務所
【氏名又は名称】 田中 康幸

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
氏 名 三菱重工業株式会社